

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

SCHRIFTFÜHRUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

M. K. ZACHERL
WIEN

BAND XXXIII, ERSTES HEFT

MIT 10 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 24. OKTOBER 1946



WIEN
SPRINGER-VERLAG

1947

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta“

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 20–25 Bogen vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

In der Regel können Originalarbeiten (in deutscher, englischer oder französischer Sprache) nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Einganges versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig einbringen.

Die für die Zeitschrift bestimmten Manuskripte sind zu senden

an die Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta“
(Springer-Verlag), Wien I, Mölkerbastei 5.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von S 30.— für den Druckbogen, im Höchstfalle S 50.— für eine Arbeit.

Die Verfasser erhalten ferner von ihren Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls rechtzeitig bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen angemessene Entschädigung geliefert.

Die Manuskripte sollen in klarer Ausdrucksweise und unter Hinweglassung jedes überflüssigen Ballastes abgefaßt sein. Von Abbildungen ist sehr sparsamer Gebrauch zu machen, da sie die Drucklegung der Beiträge verzögern und auch den Preis der Zeitschrift verteuern. Die Vorlagen für Abbildungen sind auf besonderen Blättern erwünscht und können entweder in Zeichnungen (Beschriftung nur in Bleistift ausführen) oder in klaren verständlichen Handskizzen bestehen. Die Beschriftung und nötigenfalls die Beinzeichnung nimmt der Verlag vor.

Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5

Fernaprecher: U 26-5-60 Serie — Telegrammadresse Springerbuch Wien

XXXIII. Band

Inhaltsverzeichnis

1. Heft

	Seite
Shead, A. C. and Ph. S. Bailey. Microidentification of Cupric and Perchlorate Ions as Cupric Pyridine Perchlorate	1
Kofler, Adelheid. Über die Polymorphie des Veronals	4
Hurka, W. Über die Bestimmung und die Höhe des Blutammoniaks ..	11
Kofler, L. und Maria Brandstätter. Molekulargewichtsbestimmung unter dem Mikrooskop	20
Brandstätter, Maria. Zur Polymorphie der Pikrinsäure	25
Almeida, A. G. de. Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen	28
Leithe, W. Zur jodometrischen Sauerstoffbestimmung in Gasen	42
Leithe, W. Zur Bestimmung von Bleitetraäthyl in Kraftstoffen	46
Leithe, W. Ein oxydimetrisches Schnellverfahren zur Nitratbestimmung ..	48
Wiesenberger, E. Die mikroanalytische Bestimmung von C-Methyl- und Acetylgruppen	51
Kofler, L. und H. J. Lennartz. Zur Identifizierung von Alkaloiden	70

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

SCHRIFTFÜHRUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER

NEW YORK

F. SCHNEIDER

NEW YORK

M. K. ZACHERL

WIEN

XXXIII. BAND



WIEN
SPRINGER-VERLAG

1948

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Heft.

(Abgeschlossen am 24. Oktober 1946.)

	Seite
Shead, A. C. and Ph. S. Bailey. Microidentification of Cupric and Perchlorate Ions as Cupric Pyridine Perchlorate	1
Kotler, Adelheid. Über die Polymorphie des Veronals	4
Hurka, W. Über die Bestimmung und die Höhe des Blutammoniaks..	11
Kotler, L. und Maria Brandstätter. Molekulargewichtsbestimmung unter dem Mikroskop	20
Brandstätter, Maria. Zur Polymorphie der Pikrinsäure	25
Almeida, A. G. de. Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen	28
Leithe, W. Zur jodometrischen Sauerstoffbestimmung in Gasen	42
Leithe, W. Zur Bestimmung von Bleitetraäthyl in Kraftstoffen	46
Leithe, W. Ein oxydimetrisches Schnellverfahren zur Nitratbestimmung	48
Wiesenberger, E. Die mikroanalytische Bestimmung von C-Methyl- und Acetylgruppen	51
Kotler, L. und H. J. Lennartz. Zur Identifizierung von Alkaloiden	70

Zweites und drittes Heft.

(Abgeschlossen am 19. Juli 1947.)

Benedetti-Pichler, A. A., F. Schneider und M. K. Zacherl. Hans Lieb zum 20. Juli 1947	107
Sobotka, Martha. Hans Lieb zum 60. Geburtstag	109
Zimmermann, W. Zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen	122
Fischer, R. und G. Kocher. Die quantitative Bestimmung von Vanillin und Äthylvanillin (Bourbonal)	131
Hach, A. und H. W. Franke. Nachweis von Cl ⁻ und Br ⁻ mit Fluorescein	135
Brandstätter, Maria. Zur Frage der isomorphen Vertretbarkeit nichtpolar gebundener Atomgruppen vom Typus —X~X'—	137
Gorbach, G. und H. Malissa. Mikroanalytischer Nachweis von Ölsäure und Linolsäure in Fetten und Ölen	145
Leithe, W. Über mikro-maßanalytische Nitratbestimmungen	149
Pavelka, F. und G. Gentile. Eine neue Methode zur Bestimmung kleiner Substanzmengen mittels Absorption von Röntgenstrahlen	152
Ciusa, W. Über die Identifizierung von gepreßtem und rektifiziertem Olivenöl und Gemischen beider durch Messung der Fluoreszenzdaten	159
Leithe, W. Über ein oxydimetrisches Mikro-Titrationsverfahren für Chloride	167
Leithe, W. Über oxydimetrische Titrations kleinster Sulfatmengen..	176
Brandstätter, Maria. Zur Methodik der orientierten Aufwachsungsversuche	184
Beck, G. Reaktionen von Schwermetallen mit Thioderivaten des Salicylaldehyds	188
Müller, A. Verbessertes Azotometer zur Mikro- und Halbmikrobestimmung des Stickstoffs nach Dumas	192
Cap, F. Bemerkungen zu einer einfachen Dichtebestimmungsmethode für Flüssigkeiten	195
Leithe, W. Die acidimetrische Titration der Phosphorsäure und ihre Anwendung in der Düngemittel-, Lebensmittel- und Bodenanalyse..	200

Abrahameczik, E. Colorimetrische Bestimmung von Magnesium mittels Titangelb unter Entfernung störender Elemente wie Eisen, Aluminium und Mangan durch Ausschüttelung mit Acetylaceton	209
Lacourt, A., P. Stoffyn et A. M. Timmermans. Une Microburette horizontale automatique perfectionnée.....	217
Horeischy, K. †, Ingeborg Dreher und O. Hoffmann-Ostenhof. Eine automatische mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen	221
Horeischy, K. † und F. Bühler. Mikromethode zur quantitativen Bestimmung organisch gebundenen Schwefels	231
Kofler, A. Zur isomorphen Vertretbarkeit von Cl—Br bei Pikrylchlorid: Pikrylbromid	244
Wessely, F. und J. Wratil. Über das polarographische Verhalten von Stilbenen	248
Gratzl, K. und Edith Gratzl-Czermak. Eine einfache und genaue Bestimmung des Vitamins B ₁	253
Münchberg, F. Einige Mikro- und Mesomikromethoden der Milchanalyse	268
Gorbach, G. Dr. Julius Donau 70 Jahre alt.....	273
Buchbesprechungen	278

Viertes Heft.

(Abgeschlossen am 21. April 1948.)

König, Otto, William R. Crowell and A. A. Benedetti-Pichler. Qualitative Separations on a Microscale. Analysis of the Gold Group of A. A. Noyes and W. C. Bray.....	281
König, Otto and William R. Crowell. Phenoxthin as a Reagent for the Detection of small Amounts of Palladium	298
König, Otto and William R. Crowell. Thioacids as Spot Test Reagents for Palladium	300
Crowell, William and Otto König. Hexamethylenetetramine as a Reagent for Microscopic Tests for Gold and the Platinum Metals	301
Leithe, Wolfgang. Die oxydimetrische Mikro-Nitratbestimmung neben Nitrit, sowie in Wässern und Bodenextrakten.....	310
Fischer, R. und G. Karasek. Die kritische Mischungstemperatur als Hilfsmittel zur Kennzeichnung und Bestimmung kleinster Flüssigkeitsmengen	316
Kleinert, Theodor und Eugen SrepeL. Eine kolorimetrische Bestimmung kleiner Formaldehydmengen mittels Chromotropsäure.....	328
Pavelka, F. und L. Montini. Eine Bestimmung der flüchtigen Säuren in Wein mittels der Apparatur von Pregl-Parnas	333
Rulfs, C. L. Volumetric Microdetermination of Water in Minerals ...	338
Beck, G. Neues Fraktionierungsprinzip der Seltenen Erden mit Nitriloacetat; Verdrängungsmethode	344
Fürst, K. Ein rascher und einfacher Nachweis von Formaldehyd mit orthokondensierten Pyrrolen	348
Wilson, Cecil, L. Microchemistry in Great Britain.....	352
Erdos, J. Mikroapparat für Reaktionen in der Dampf- und Gasphase ..	361
Gorbach, G. und Malissa, H. Mikroanalytischer Nachweis von Eruksäure in Fetten und Ölen	365
Holter, H. Der Cartesianische Taucher.....	368
Erdos, J. Mikro-Heißluft- und -Gasverdampfer	385
Laboratoriumsunfall	387
Buchbesprechungen	389
Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften	395

Autorenverzeichnis.

- Abrahamczik, E.* Colorimetrische Bestimmung von Magnesium mittels Titangelb unter Entfernung störender Elemente wie Eisen, Aluminium und Mangan durch Ausschüttelung mit Acetylacetone. S. 209.
- Almeida, A. G. de.* Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen. S. 28.
- Bailey, Ph. S., s. Shead, A. C.* S. 1.
- Beck, G.* Neues Fraktionierungsprinzip der Seltenen Erden mit Nitriloacetat; Verdrängungsmethode. S. 344.
- Beck, G.* Reaktionen von Schwermetallen mit Thioderivaten des Salicylaldehyds. S. 188.
- Benedetti-Pichler, A. A., s. König, Otto.* S. 281.
- Benedetti-Pichler, A. A., F. Schneider und M. K. Zacherl.* Hans Lieb zum 20. Juli 1947. S. 107.
- Brandstätter, Maria.* Zur Frage der isomorphen Vertretbarkeit nichtpolar gebundener Atomgruppen vom Typus $-X\sim X'$. S. 137.
- Brandstätter, Maria.* Zur Methodik der orientierten Aufwachsungsversuche. S. 184.
- Brandstätter, Maria.* Zur Polymorphie der Pikrinsäure. S. 25.
- Brandstätter, Maria, s. Kofler, L.* S. 20.
- Bühler, F., s. Horeischy, K. †.* S. 231.
- Cap, F.* Bemerkungen zu einer einfachen Dichtebestimmungsmethode für Flüssigkeiten. S. 195.
- Ciusa, W.* Über die Identifizierung von gepreßtem und rektifiziertem Olivenöl und Gemischen beider durch Messung der Fluoreszenzdaten. S. 159.
- Crowell, William R. and Otto König.* Hexamethylenetetramine as a Reagent for Microscopic Tests for Gold and the Platinum Metals. S. 303.
- Crowell, William R., s. König, Otto.* S. 281, 298, 300.
- Dreher, Ingeborg, s. Horeischy, K. †.* S. 221.
- Erdos, J.* Mikroapparat für Reaktionen in der Dampf- und Gasphase. S. 361.
- Erdos, J.* Mikro-Heißluft- und -Gasverdampfer. S. 385.
- Fischer, R. und Karasek, G.* Die kritische Mischungstemperatur als Hilfsmittel zur Kennzeichnung und Bestimmung kleinster Flüssigkeitsmengen. (Vorläufige Mitteilung.) S. 316.
- Fischer, R. und Kocher, G.* Die quantitative Bestimmung von Vanillin und Äthylvanillin (Bourbonal). S. 131.
- Franke, H. W., s. Hach, A.* S. 135.
- Fürst, K.* Ein rascher und einfacher Nachweis von Formaldehyd mit orthokondensierten Pyrrolen. S. 348.
- Gentile, G., s. Pavelka, F.* S. 152.
- Gorbach, G.* Dr. Julius Donau 70 Jahre alt. S. 273.
- Gorbach, G. und Malissa, H.* Mikroanalytischer Nachweis von Eruksäure in Fetten und Ölen. S. 365.
- Gorbach, G. und Malissa, H.* Mikroanalytischer Nachweis von Ölsäure und Linolsäure in Fetten und Ölen. S. 145.
- Gratzl, K. und Gratzl-Czermak, Edith.* Eine einfache und genaue Bestimmung des Vitamins B₁. S. 253.
- Gratzl-Czermak, Edith, s. Gratzl, K.* S. 253.
- Hach, A. und Franke, H. W.* Nachweis von Cl⁻ und Br⁻ mit Fluorescein. S. 135.
- Hoffmann-Ostenhof, O., s. Horeischy, K. †.* S. 221.
- Holter, H.* Der Cartesianische Taucher.
- Horeischy, K. † und Bühler, F.* Mikromethode zur quantitativen Bestimmung organisch gebundenen Schwefels. S. 231.
- Horeischy, K. †, Dreher, Ingeborg und Hoffmann-Ostenhof, O.* Eine automatische mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen. S. 221.
- Hurka, W.* Über die Bestimmung und die Höhe des Blutammoniaks. S. 11.

- Karasek, G., s. Fischer, R. S. 316.
- Kleinert, Theodor und Srepol, Eugen. Eine colorimetrische Bestimmung kleiner Formaldehydmengen mittels Chromotropsäure. S. 328.
- Kocher, G., s. Fischer, R. S. 131.
- König, Otto und Crowell, William R. Phenoxthin as a Reagent for the Detection of small Amounts of Palladium. S. 298.
- König, Otto und Crowell, William R. Thioacids as Spot Test Reagent for Palladium. S. 300.
- König, Otto, s. Crowell, William R. S. 303.
- König, Otto, Crowell, William R. and Benedetti-Pichler, A. A. Qualitative Separations on a Microscale. Analysis of the Gold Group of Noyes, A. A. and Bray, W. C. S. 281.
- Kofler, A. Zur isomorphen Vertretbarkeit von Cl-Br bei Pikrylchlorid: Pikrylbromid. S. 244.
- Kofler, Adelheid. Über die Polymorphie des Veronals. S. 4.
- Kofler, L. und Brandstätter, Maria. Molekulargewichtsbestimmung unter dem Mikroskop. S. 20.
- Kofler, L. und Lennartz, H. J. Zur Identifizierung von Alkaloiden. S. 70.
- Lacourt, A., Stoffyn, P. et Timmermans, A. M. Une Microburette horizontale automatique perfectionnée. S. 217.
- Leithe, W. Die acidimetrische Titration der Phosphorsäure und ihre Anwendung in der Düngemittel-, Lebensmittel- und Bodenanalyse. S. 200.
- Leithe, W. Die oxydimetrische Mikro-Nitratbestimmung neben Nitrit, wie in Wässern und Bodenextrakten. S. 210.
- Leithe, W. Ein oxydimetrisches Schnellverfahren zur Nitratbestimmung. S. 48.
- Leithe, W. Über ein oxydimetrisches Mikrotitrationsverfahren für Chloride. S. 167.
- Leithe, W. Über mikroanalytische Nitratbestimmung. S. 149.
- Leithe, W. Über oxydimetrische Titrations kleinster Sulfatmengen. S. 176.
- Leithe, W. Zur Bestimmung von Bleitetraäthyl in Kraftstoffen. S. 46.
- Leithe, W. Zur iodometrischen Sauerstoffbestimmung in Gasen. S. 42.
- Lennartz, H. J., s. Kofler, L. S. 70.
- Malissa, H., s. Gorbach, G. S. 145, 365.
- Montini, L., s. Pavelka, F. S. 333.
- Münchberg, F. Einige Mikro- und Mesomikromethoden der Milchanalyse. S. 268.
- Müller, A. Verbessertes Azotometer zur Mikro- und Halbmikrobestimmung des Stickstoffs nach Dumas. S. 192.
- Pavelka, F. und Gentile, G. Eine neue Methode zur Bestimmung kleiner Substanzmengen mittels Absorption von Röntgenstrahlen. S. 152.
- Pavelka, F. und Montini, L. Eine Bestimmung der flüchtigen Säuren in Wein mittels der Apparatur von Pregl-Parnas. S. 333.
- Rulfs, C. L. Volumetric Microdetermination of Water in Minerals. S. 338.
- Schneider, F., s. Benedetti-Pichler, A. A. S. 107.
- Shead, A. C. und Bailey, Ph. S. Microidentification of Cupric and Perchlorate Ions as Cupric Pyridine Perchlorate. S. 1.
- Sobotka, Martha. Hans Lieb zum 60. Geburtstag. S. 109.
- Srepol, Eugen, s. Kleinert, Theodor. S. 328.
- Stoffyn, P., s. Lacourt, A. S. 217.
- Timmermans, A. M., s. Lacourt, A. S. 217.
- Wessely, F. und Wratil, J. Über das polarographische Verhalten von Stilbenen. S. 248.
- Wiesenberger, E. Die mikroanalytische Bestimmung von C-Methyl- und Acetylgruppen. S. 51.
- Wilson, Cecil L. Microchemistry at Great Britain. S. 352.
- Wratil, J., s. Wessely, F. S. 248.
- Zacherl, M. K. Laboratoriumsunfall. S. 387.
- Zacherl, M. K., s. Benedetti-Pichler, A. A. S. 107.
- Zimmermann, W. Zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen. S. 122.

Contribution from the Department of Chemistry, University of Oklahoma,
Norman Oklahoma

Microidentification of Cupric and Perchlorate Ions as Cupric Pyridine Perchlorate.

By

A. C. Shead and Ph. S. Bailey.

With 2 figures.

(Received May 30, 1940.)

Experiments with $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{ClO}_4)_2$ indicate that this compound would serve as a basis for a superior microchemical identification of both cupric and perchlorate ions. Weinland, Effinger, and Beck¹ prepared and characterized it macroscopically, while Zwikker,^{2,3} Wagenaar,⁴ and Steenhauer⁵ report the use of the cupric pyridine complex in the chemical identification of certain organic substances. The present contribution gives somewhat different special methods of preparation calculated to produce perfect crystals of a flat, platy type suitable for edge or profile angle measurement as the principle means of identification.

Procedure.

Preparation of the Reagent. The reagent is prepared by adding to 30 ml. of an approximately 2 per cent aqueous solution of cupric nitrate, one or two drops excess pyridine above that required to just form the deep-blue color of the complex.

Preparation of the Cupric Pyridine Perchlorate. To one milliliter of this reagent is added an equal volume of a dilute aqueous solution of a perchlorate, approximating the strength of a saturated water solution of potassium perchlorate. The resulting mixture is agitated violently

¹ R. Weinland, K. Effinger, V. Beck, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **265**, 352 (1927).

² J. J. L. Zwikker, Pharmac. Weekbl. **68**, 975 (1931).

³ J. J. L. Zwikker, Pharmac. Weekbl. **70**, 551 (1933).

⁴ M. Wagenaar, Mikrochem. (N. S.) **5**, 132 (1932).

⁵ A. J. Steenhauer, Pharmac. Weekbl. **72**, 667 (1935).

until crystallization takes place. A few drops of the solution containing the crystals are then transferred to a slide and "ring blotted". This is done by folding a filterpaper into a strip which is then wrapped around the finger in the form of a ring, the circumference of which is adjusted to, and applied at, the edge of the drop of solution on the slide. The liquid is thus drawn evenly away from the crystals causing a uniform

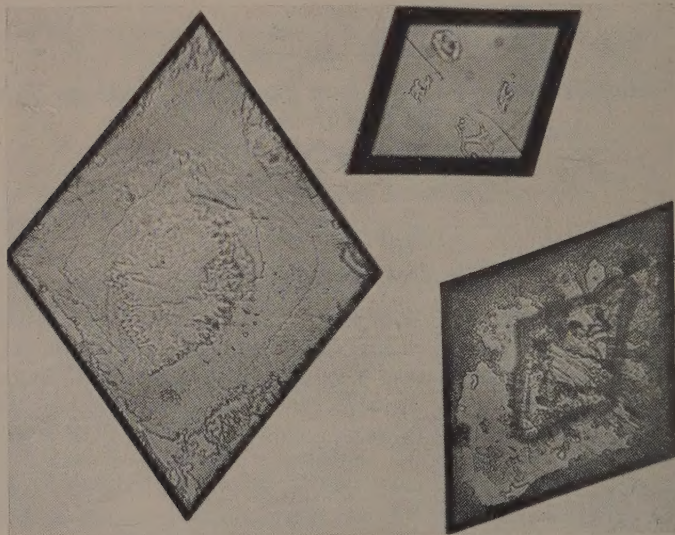


Fig. 1. Cupric Pyridine Perchlorate.

distribution on the slide. The remaining mother liquor is absorbed by direct gentle application of a folded filterpaper to the preparation. The crystals are then examined and measured by methods previously described by Shead.⁶

Characterization of Cupric Pyridine Perchlorate. The cupric pyridine perchlorate as above prepared is violet, lavender, or blue depending upon the thickness of the individual crystals. It forms sharply defined, platy, rhombic, parallelograms as shown in Fig. 1. The average of 95 different measurements on ten different crystals showed an obtuse angle of Shead and Bailey 107.0 ± 0.2 degrees.⁷

Dr. Clifford A. Merritt of the Department of Geology at the University of Oklahoma is to be thanked for supplying the following optical data

⁶ A. C. Shead, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9, 496 (1937).

⁷ A. C. Shead, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10, 662 (1938).

for the crystals: Color-lavender to blue. Pleochroism-none. Extinction-symmetrical, lies in the diagonals of an equilateral parallelogram (Fig. 2).

Analysis of the Cupric Pyridine Perchlorate. The compound was prepared by the same method as described above except on a larger scale. It was washed with dilute pyridine-water in which it was slightly soluble, and dried at 100°C ., at which temperature it proved stable. Five closely agreeing electrolytic copper determinations gave an average of 11.17 per cent copper. Representative check determinations are 11.11 and 11.21 per cent Cu respectively. The theoretical percentage for $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{ClO}_4)_2$ is 10.99 per cent copper. These results agree with the formula reported by *Weinland*⁸ et al.

Discussion.

The effect of anions was briefly studied. Sulfate, chloride, and acetate of copper were substituted for the nitrate recommended above. The results were not quite so good as in the case of the nitrate. Crystals of the resulting cupric pyridine perchlorate were smaller in the presence of the acetate ion. Insufficiency or a large excess of pyridine, alike, result in the failure of the test. Concentrations of perchlorates should be kept low; ionic concentrations approximating those of a saturated, aqueous solution of KClO_4 are satisfactory. A 3 to 5 per cent solution of magnesium perchlorate trihydrate gave excellent results. One or two drops of 72 per cent perchloric acid in 2 ml. of approximately 2 per cent cupric nitrate solution on also proved satisfactory. Precipitation from hot solution sometimes gives better results with KClO_4 but is not necessary with $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Recrystallization of the complex perchlorate from water, pyridine, or a mixture of the two, is inadvisable.

Summary.

A microchemical test involving the formation of $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{ClO}_4)_2$ in perfect crystals, the edge or profile angles of which can be accurately measured, is proposed for the cupric and perchlorate ions. Some properties, including the values of the angles mentioned, are described, and an analysis of cupric pyridine perchlorate is presented.

⁸ A. J. Steenhauer, *Pharmac. Weekl.* 72, 667 (1935).

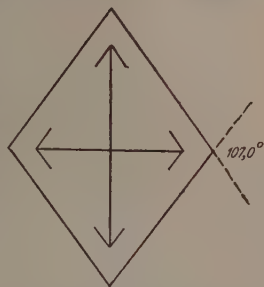


Fig. 2. Crystal of Cupric Pyridine Perchlorate Showing Obtuse Angle and Symmetrical Extinction.

Über die Polymorphie des Veronals.

Von

Adelheid Kofler, Innsbruck.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. März 1946.)

Veronal (Diäthylbarbitursäure) bildet, wie eine neuerliche Untersuchung ergab, vier Modifikationen mit den Schmelzpunkten: I 190° , II 183° , III 181° , IV 176° . Die Modifikationen III und IV sind enantiotrop mit einem Umwandlungspunkt bei 135° .

Im Schrifttum waren längere Zeit nur monokline Kristalle des Veronals beschrieben.¹ Es war aber nicht bekannt, daß die als monoklin beschriebenen Kristalle nicht die stabile Modifikation des Veronals (190°), sondern die aus alkoholischer Lösung in der Regel entstehende Form II (183°) darstellen. Haas² hatte zwar bei der kristalloptischen Untersuchung von Mikrosublimaten mehrere Modifikationen in Händen, er bezog aber die Messungen, die er an Kristallen zweier Modifikationen (I und II) durchgeführt hatte, auf eine einzige Form und kam daher zu unrichtigen Ergebnissen. Die Polymorphie des Veronals wurde erst von R. Fischer und A. Kofler³ aufgedeckt, wobei die Modifikationen I (trigonal), II (monoklin, pseudo-rhombisch) und IV (triklin) der obigen Reihenfolge in Sublimaten beobachtet wurden. Lindpaintner⁴ fand bei Kristallisationsversuchen an Schmelzen eine vierte Modifikation, er deutete aber die Formen II und III nicht richtig.

Die kristallographischen und röntgenographischen Feinbauuntersuchungen des Veronals durch Hertel⁵,⁶ beziehen sich ebenfalls nicht auf die stabile, sondern auf die instabile Form II (183°). Die zuerst⁵ von dem genannten Autor als rhombisch bezeichneten Kristalle wurden später⁶ dem monoklinen System (pseudo-rhombisch) zugeordnet, so daß jetzt mit den Angaben Fischers und Koflers³ bezüglich dieser Modifikation Übereinstimmung besteht.

Den Anstoß zur neuerlichen Untersuchung der Polymorphieverhältnisse des Veronals gaben Beobachtungen, die Herr Dr. Marković in unserem Institut bei der Bestimmung der eutektischen Temperaturen von Veronalsublimaten mit verschiedenen Testsubstanzen nach der Methode von L. Kofler⁷ gemacht hatte. Beim Versuch, die Befunde von Marković im Rahmen einer Arbeit über die Bestimmung der Schmelzpunkte instabiler Modifikationen zu deuten, konnte ich die Schmelz-

punkte der instabilen Formen II und III richtigstellen und die *Enantiotropie* der Modifikationen III und IV erkennen. Bei der Bestimmung der eutektischen Temperaturen der Kristalle in Veronalsublimaten mit Methylacetanilid, Dinitrosopiperazin und Dimethylpyrron wurde nämlich beobachtet, daß die niedrigst schmelzende Form IV (176°) jeweils eine höhere eutektische Temperatur besitzt als die bei 181° schmelzende Form III. Daraus ergab sich, daß die Form III (181°) bei Raumtemperatur weniger beständig sein kann als Form IV (176°). Lösungsmittelversuche bestätigten dieses Verhalten. Die direkte Bestimmung des Umwandlungspunktes gelang in Mischungen des Veronals mit Methylacetanilid.

Für die Herstellung der instabilen Modifikationen des Veronals sind folgende Richtlinien zu beachten. Form III und IV entstehen bei der *Sublimation* unter 100° ; sie werden bei steigender Temperatur von II und I abgelöst. Modifikation III, die in feinen, nadelförmigen, häufig gekrümmten Kristallen sublimiert, besitzt bei Temperaturen unter 130° die größte Flüchtigkeit und kann daher direkt nicht zum Schmelzen gebracht werden, während die rechteckigen, meist Zwillingsstruktur zeigenden Kristalle der Form IV, wenn sie genügend groß sind, bei einiger Mühe ohne Umwandlung die Schmelztemperatur erreichen können.⁴ Über 100° bildet sich beim Sublimieren vorzugsweise Modifikation II in derben Körnern oder Doppelpyramiden, die häufig ohne Umwandlung bei 183° schmelzen, daneben Form I in Nadeln oder sechseckig begrenzten Prismen.

Aus *Lösungsmitteln* können alle drei instabilen Modifikationen entstehen. Die instabilste ist bei mittleren Temperaturen wieder Form III, die bei überstürzter Kristallisation aus Äthyl-, Methyl- oder Propylalkohol im Deckglaspräparat zur Beobachtung gelangt. In der Regel entsteht als Hauptmasse bei der Umkristallisation von Veronal aus Alkohol Modifikation II (183°), so daß die im Handel erhältlichen Präparate stets diese Modifikation darstellen. Dies gilt in gleicher Weise für die unter dem wortgeschützten Namen Veronal wie für die als Diäthylbarbitursäure käufliche Substanz. Es kommt jedoch auch vor, daß beim Umkristallisieren ausschließlich Modifikation IV (176°) gebildet wird, wie einmal bei der durch einen Studenten erfolgten Darstellung des Veronals beobachtet wurde. In diesem Fall wurde auch bei der Makrobestimmung im Kapillarröhrchen der Schmelzpunkt von 176° festgestellt.

Spontane Kristallisation *einer Schmelze* liefert fast immer bei Unterkühlung unter etwa 170° Modifikation III (181°) in strahligen Aggregaten mit im Vergleich zu II und III niedrigen Interferenzfarben. Bei vorsichtigem Abhalten von Keimen von außen, was am besten durch Einschließen des mikroskopischen Präparats (Deckglaskitt, Mannit usw.) geschieht, gelingt die Schmelzpunktbestimmung im Gleichgewicht.⁸ Einfacher ist es jedoch, den Kunstgriff des Abreißens des Deckglases zu ver-

wenden; an den isoliert liegenden Bruchstücken der Modifikation III läßt sich dann meist der Schmelzpunkt 181° sofort bestimmen. Die stengeligen Kristalle zeigen zum Teil gerade, zum Teil schiefe Auslöschung; sie gehören dem monoklinen Kristallsystem an. Die Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene, die erste Mittellinie entspricht der *b*-Achse; der Achsenwinkel ist übermittelgroß, negativ. Die optische Normale ist gegen die *c*-Achse etwa 30° nach rückwärts geneigt. Parallel der Endfläche 001 ist vollkommene Spaltbarkeit zu beobachten. (Kristalloptische Angaben über die anderen Modifikationen finden sich in der Arbeit von R. Fischer und A. Kofler.³⁾)

Die Identität der aus der Schmelze entstandenen Kristalle der Form III mit den bei der Sublimation entstandenen flüchtigen Nadeln ergibt sich durch die Ermittlung der eutektischen Temperatur mit geeigneten Testsubstanzen, z. B. Methylacetanilid oder Dimethylpyron.

Ein Aggregat von III wandelt sich meist beim Erwärmen oder auch bei längerem Liegen zunächst in II um. Es entstehen dabei wieder strahlige oder strauchartige, stärker doppelbrechende Aggregate, die sich aber so gut wie immer bald in I umwandeln. Jedoch gelingt es manchmal, besonders bei eingeschlossenen Präparaten, nach der ersten Umwandlung den Schmelzpunkt der Form II festzustellen. Daß es sich bei den aus der Schmelze spontan entstehenden Aggregaten nicht um die bei 183° schmelzende Form⁴ handelt, läßt sich am besten durch folgenden Lösungsmittelversuch erkennen. Man reißt von einem zu Form III erstarrten Präparat das Deckglas ab und läßt einen Tropfen Alkohol in den Zwischenraum einfließen. Nach wenigen Sekunden entstehen in dem ursprünglichen Kristallfilm Herde von IV und II, die das umgebende Kristallisat III allmählich aufzehren. Daraus geht hervor, daß das ursprüngliche, aus der Schmelze entstandene Kristallisat III eine andere, unter den gegebenen Bedingungen instabilere Kristallphase darstellt als die Formen IV und II. Die beiden neu entstehenden Modifikationen sind leicht an äußeren Merkmalen zu erkennen; IV bildet wieder wie im Sublimat rechteckige, zwillingsgestreifte Blättchen, II derbe Doppelpyramiden oder Prismen.

Von den drei instabilen Formen entsteht Modifikation IV kaum direkt aus der Schmelze der reinen Substanz, hingegen in Mischungen mit anderen Stoffen oft als häufigstes spontanes Kristallisat. So tritt z. B. in Mischschmelzen von Veronal bis etwa 40% Methylacetanilidgehalt Form IV in großer Zahl neben Modifikation III als primäres Kristallisat auf. Es ist daher möglich, in derartigen Mischungen den Umwandlungspunkt der beiden Formen III und IV direkt zu bestimmen. Am geeignetsten erwies sich eine 30% Methylacetanilid enthaltende Mischung mit Veronal. Nach vollkommenem Durchschmelzen läßt man zunächst spontan kristallisieren und wählt eine Stelle des mikroskopischen Präparats aus, an der sich Modifikation III und IV berühren. Beim Erwärmen wächst Modifikation IV auf Kosten von III bis über 130° , bei 138° kehrt sich der Vorgang um; der Gleichgewichtspunkt für III und IV liegt bei 135° .

An folgenden *Zweistoffsystemen* des Veronals läßt sich das Verhalten der instabilen Formen erkennen.

1. *Methylacetanilid:Veronal*. Das Eutektikum der stabilen Form des Veronals liegt bei 75° und 30% Veronal. E_2 , entsprechend dem Eutektikum der Modifikation II des Veronals mit Methylacetanilid, liegt bei 73°, E_3 bei 69°, E_4 bei 71° (Abb. 1).

Bei der Bestimmung des eutektischen Mengenverhältnisses sind die Modifikationen des Veronals deshalb nicht störend, weil in dem entsprechenden Mischungsbereich die instabilen Modifikationen meist nur selten spontan entstehen, was auf ein besonderes Verhalten zurückzuführen ist. Wenn bei der Kristallisation aus einer unterkühlten Schmelze die entsprechenden Mischungsbereiche (unter 50% Veronal und 60°) nach Impfung mit dem Gemisch das vorausseilende Methylacetanilid in gegitterten Skelettkristallen ausgeschieden ist, entstehen auf diesem spontan unzählige Keime der stabilen Form des Veronals, die zu gestreckten, zugespitzten Kriställchen heranwachsen.

Die Längsachsen dieser Kriställchen liegen alle parallel, was auf eine Gitterbeziehung der beiden Kristallarten schließen läßt. In bezug auf das Methylacetanilid erfolgt die Orientierung so, daß die Auslöschungsrichtungen der Kristalle beider Stoffe zusammenfallen. Diese Keiminduktion der stabilen Veronalform ist auch der Grund, warum man das Eutektikum der Form III im Kontaktpreparat⁹ kaum bestimmen kann. In Mischungen mit größerem Veronalgehalt, d. i. 50 bis 80%, erfolgt bei der Erstarrung etwa unter 60° Synkristallisation,¹⁰ und zwar mit Form III, IV und I, während II rascher wächst. Beim Erwärmen fallen zahlreiche Nadeln von I aus (offenbar auf Grund von vorhandenen, durch Methylacetanilid induzierten Keimen), so daß sich die Schmelzpunkte der instabilen Formen in diesen Mischungen nicht bestimmen lassen. Wenn man daher an einer 70%igen Mischung die Umwandlungstemperatur zwischen III und IV bestimmen will, darf man das Präparat nicht mit Methylacetanilid impfen, sondern nur die spontane Kristallisation von II und IV abwarten.

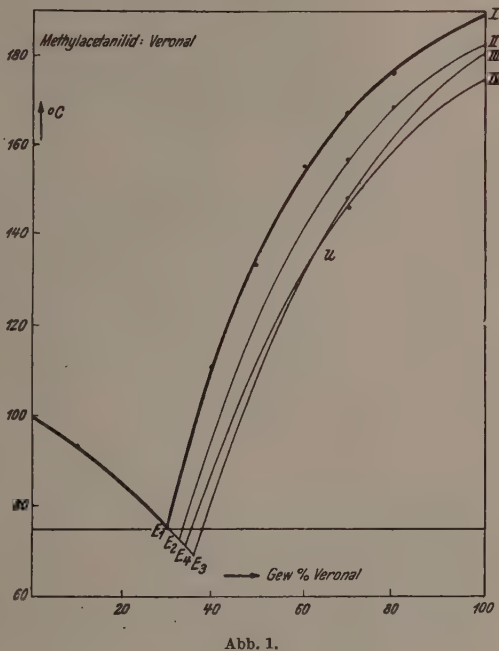


Abb. 1.

2. *Dinitrosopiperazin:Veronal*. Das Eutektikum mit Modifikation I liegt bei 139° und 33% Veronal, mit Modifikation II bei 137° , mit III bei 130° (Abb. 2). Diese

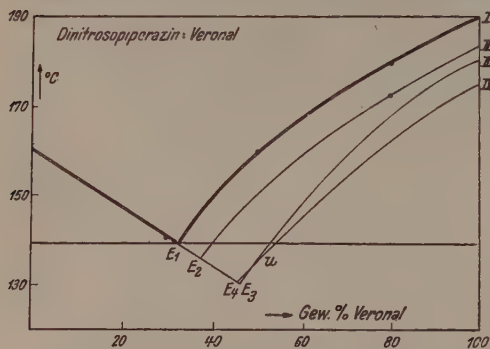


Abb. 2.

von Dr. Marković bei Verwendung von Sublimaten des Veronals nach der oben erwähnten Methode⁷ regelmäßig beobachtet, während das Eutektikum von IV nur unter ganz besonderen Versuchsmaßnahmen bei 131° gefunden wird. Die Ursache

liegt darin, daß sich in Mischungen mit Dinitrosopiperazin aus Modifikation IV sehr leicht Modifikation II bildet und daher dann nur das Eutektikum von 137° beobachtet wird. An vollständig isoliert liegenden, aus Lösungen oder durch Sublimation erhaltenen Kristallen der Modifikation IV kann aber mit einiger Mühe die eutektische Temperatur von 131° festgestellt werden.

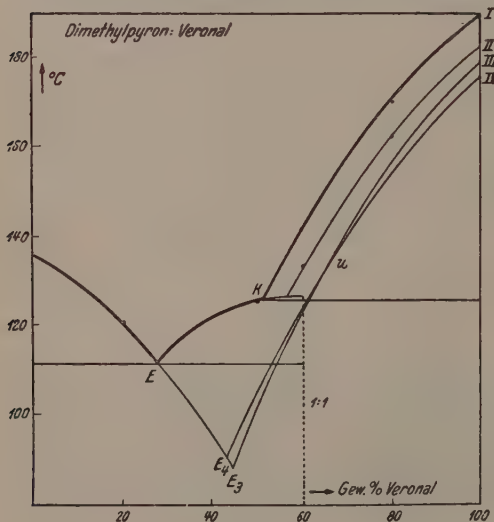


Abb. 3.

3. *Dimethylpyrrol:Veronal*. In diesem System besteht eine inhomogen schmelzende äquimolekulare *Molekülverbindung*, die mit Dimethylpyrrol ein Eutektikum bei 111° und 28% Veronal bildet; der Übergangspunkt K liegt bei 126° und 52% Veronal (Abb. 3).

Auch in den Mischschmelzen dieses Systems ist die Ausbildung von Modifikation IV begünstigt, während hier Modifikation III noch mehr zurücktritt als im System mit Methylacetanilid. In 50 bis 80% Veronal enthaltenden Mischungen entstehen als Hauptmasse sphärolithische Synkristallite¹⁰ der Modifikation IV, die sich beim Erwärmen bald fleckig in II umwandeln.

Bei der zu Identifizierungszwecken⁸ unternommenen Bestimmung der eutektischen Temperaturen des Veronals mit Dimethylpyron fand Dr. *Marković* die Werte 88°, 111° und 126°. Eine direkte Beziehung dieser relativ weit auseinander liegenden Werte auf die einzelnen Modifikationen des Veronals erschien nicht ohne weiteres möglich. Die Untersuchung des Systems mit Hilfe unserer mikro-thermoanalytischen Methoden⁹ brachte die Aufklärung der vorhandenen Zusammenhänge. Es zeigte sich, daß die eutektische Temperatur 88° einem Ungleichgewicht, nämlich dem einfachen Eutektikum der Form III 181° des Veronals mit Dimethylpyron entspricht; Modifikation IV 176° ergab bei den darauf gerichteten Untersuchungen eine eutektische Temperatur von 90°. Die einfachen Eutektika der höher schmelzenden Formen II und I ließen sich nicht mehr bestimmen, da über 90° bereits immer die Molekülverbindung gebildet wird und dadurch eine direkte Berührung des Veronals mit Dimethylpyron nicht mehr möglich ist.

Bei starker Unterkühlung auf Raumtemperatur wird auch bei 50- und 60%igen Mischungen nicht die Molekülverbindung, sondern ein Synkristallisat¹⁰ von Dimethylpyron und Veronal gebildet, das sich aber beim Erwärmen bald zur Molekülverbindung umlagert. Beim inhomogenen Schmelzen entsteht primär Modifikation II und erst später I.

Zusammenfassung.

Bei Veronal wurden vier Modifikationen beobachtet.

Die stabile Form I, Fp. 190° entsteht bei der Sublimation bei Temperaturen über 100° in stengeligen *trigonalen* Kristallen.

Modifikation II, Fp. 183° kristallisiert außer bei der Sublimation aus organischen Lösungsmitteln (in der Regel als Hauptmasse) in derben, pyramidal begrenzten Prismen des *monoklinen Systems* (*pseudo-rhombisch*). Aus diesem Grund sind die im Schrifttum bekannten kristallographischen und röntgenographischen Messungen an dieser Modifikation ausgeführt worden. Auch die im Handel unter dem Namen Veronal oder Diäthylbarbitursäure erhältlichen Präparate bestehen fast ausschließlich aus Form II.

Modifikation III, Fp. 181° entsteht bei der Sublimation unter 100° in *monoklinen Nadeln* und fast immer als alleiniges Kristallisat bei spontanem Erstarren einer Schmelze.

Modifikation IV, Fp. 176° bildet bei der Sublimation unter 100° rechteckige, aus Zwillingslamellen zusammengesetzte Blättchen, deren Einzelkristalle *trikline Symmetrie* besitzen. Aus Lösungen entsteht sie fast immer, jedoch in verschiedenem Ausmaß neben Form II.

Modifikation III und IV sind enantiotrop mit einem Umwandlungspunkt bei 135°.

In *Zweistoffsystemen* lassen sich die Eutektika aller Modifikationen bestimmen und zum Teil die Schmelzkurven der instabilen Formen feststellen sowie die Enantiotropie zwischen III und IV verfolgen. In den Systemen Methylacetanilid : Veronal und Dinitrosopiperazin : Veronal be-

steht ein einfaches Eutektikum, im System Dimethylpyron:Veronal wird eine inhomogen schmelzende äquimolekulare Molekülverbindung gebildet.

Literatur.

- ¹ *L. van Itallie* und *A. L. W. A. van der Veen*, Pharm. Weekblad **56**, 1112, zit. nach Chem. Zbl. 1919, IV, 801.
- ² *W. Haas*, Mikrochemie, *Emich-Festschrift* S. 83. 1930.
- ³ *R. Fischer* und *A. Kofler*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **270**, 207 (1932).
- ⁴ *E. Lindpaintner*, Mikrochemie, Vereinigt mit Mikrochimica Acta **27**, 21 (1939).
- ⁵ *E. Hertel*, Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 279 (1931).
- ⁶ *E. Hertel*, Z. physik. Chem., Abt. B **29**, 117 (1935).
- ⁷ *L. Kofler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1096 (1943).
- ⁸ *L. und A. Kofler*, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Beih. z. Z. Ver. dtsh. Chem. Nr. 46 (1942).
- ⁹ *A. Kofler*, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 201 (1940); **187**, 363 (1941); **188**, 201 (1941); **190**, 287 (1942); Z. Elektrochem. **47**, 810 (1941).
- ¹⁰ *A. Kofler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 391 (1943); **77**, 110 (1944).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

Vorstand: Prof. Dr. H. Lieb.

Über die Bestimmung und die Höhe des Blutammoniaks.

Von

W. Hurka.

(Eingelangt am 11. März 1946.)

Als ich vor über vier Jahren meinem Mitarbeiter I. Ruždić¹ den Vorschlag machte, die Ammoniakbestimmung im Blute auf eine prinzipiell neue Basis zu stellen, war ich mir der Schwierigkeiten wohl bewußt, die bei der Ausarbeitung eines derartigen Verfahrens auftreten müssen. Galt es doch, Ammoniakmengen in Form eines unlöslichen Niederschlages zu erhalten, die sich in der Nähe eines γ pro ml bewegen. Es war mir von allem Anfang an klar, daß eine Bestimmung von Ammoniak im Blute nur dann theoretisch einwandfrei ist, wenn alle Prozesse, die zu einer unerwünschten Ammoniakabspaltung führen, weitestgehend vermieden werden. Dies kann dadurch geschehen, daß man im neutralen Medium das Ammoniak bestimmt. Die verschiedenen Diffusions-, bzw. Belüftungsmethoden arbeiten jedoch alle im schwach alkalischen Medium, denn nur unter dieser Bedingung ist es möglich, das Ammoniak auszutreiben. Anders ist dies aber, wenn man das Ammoniak quantitativ ausfällt, aus dem Niederschlag das Ammoniak wieder in Freiheit setzt und zur Bestimmung bringt. Ich schlug daher die Fällung als Kalium-Ammoniumhexanitrocobaltat(III) vor, wobei allerdings Silberionen anwesend sein müssen, um die Fällung empfindlicher zu gestalten. In einer Reihe von Veröffentlichungen haben meine Mitarbeiter und ich die Bestimmung von kleinen Ammoniakmengen behandelt. Mit I. Ruždić² beschrieb ich auch die Bestimmung von Ammoniak im Blut, Harn und Gewebe. Trotzdem war es erforderlich, die Ammoniakbestimmung, namentlich im Blute, nochmals eingehend zu untersuchen. Da nunmehr Erfahrungen über mehr als 3000 Ammoniakbestimmungen vorliegen, kann eine genaue Vorschrift bekanntgegeben werden. Diese weist gegen-

¹ W. Hurka und I. Ruždić, Mikrochem. 81, 9 (1943).

² I. Ruždić und W. Hurka, Biochem. Z. 316, 38 (1943).

über der permanganometrischen Bestimmung wesentliche Vereinfachungen auf und ist um eine Zehnerpotenz empfindlicher. Im folgenden wird ein kurzer Abriß über die von uns durchgeführten Versuche gegeben.

Die Fällung als Kalium-Ammoniumhexanitrocobaltiat(III) wurde beibehalten; ebenso wurde die Art zu fällen nicht verändert. Da die Auflösung des Niederschlages mit Kaliumpermanganat zu langsam vor sich ging, haben wir zunächst versucht, die Auflösung mit Cer(IV)-sulfat in Schwefelsäure durchzuführen. Während dies bei den verhältnismäßig großen Ammoniakmengen, wie sie im Harn vorkommen, gut gelingt, ist dies für die Ammoniakbestimmung im Blute nicht möglich. Der Grund liegt darin, daß das Cer(IV)-sulfat stets mit Ammoniumsalzen so stark verunreinigt ist, daß bei der Bestimmung des Ammoniaks im Blute die Blindwerte ein Vielfaches der gefundenen Ammoniakwerte betragen. Man kann wohl das Cer(IV)-sulfat reinigen, diese Operation ist aber sehr umständlich und würde die praktische Anwendung der Methode in Frage stellen. Wir haben daher auf die Auflösung des Niederschlages unter Anwendung eines Oxydationsmittels [Kaliumpermanganat oder Cer(IV)-sulfat] überhaupt verzichtet. Wir spülen jetzt den Niederschlag, der nur zweimal gewaschen (früher dreimal) und nicht getrocknet wird, mit doppelt destilliertem Wasser in die Destillierapparatur, zersetzen mit 30%iger Natronlauge und destillieren über. Als Vorlage dient ein Wattebäuschchen, das mit einem Tropfen etwa 0,01 n-Salzsäure befeuchtet ist. Es wird in das Ablaufrohr des Kühlers hineingesteckt. Die Übertreibzeit wurde von 4 auf 3 Minuten verringert. Das Destillat wird in einer Epruvette aufgefangen und auf 10 ml (Marke) gebracht. Nach Zusatz von 1 ml Neßlers Reagenz wird das Ammoniak wie früher stufenphotometrisch bestimmt. Die genaue Ausführung der Bestimmung geben wir weiter unten.

Reagentien und Geräte.

1. Doppelt destilliertes Wasser. 2. Cobalt(III)-Reagens. 3. Silbernitrat 5%ig. 4. Äthanol 96%ig. 5. Äthanol 50%ig. 6. Natronlauge 30%ig. 7. Salzsäure etwa 0,01 n. 8. Neßlers Reagens. 9. Destillierapparat nach Parnas und Wagner.³ Einzelheiten über die Herstellung der Reagenzien siehe bei W. Hurka und G. Hurka.⁴ Reinigung der Zentrifugengläser, Herstellung des Absaughakens und des Glasquirls siehe W. Hurka und I. Ruždić.⁵

Ausführung der Methode im Serum.

In einem 50-ml-Meßkolben fügt man zu 10 ml Serum tropfenweise unter stetem Umschwenken 35 ml 96%iges Äthanol und 5 ml 5%iges

³ In der Ausführung der Firma P. Haack, Wien IX.

⁴ W. Hurka und G. Hurka, Mikrochem. 32, 11 (1944).

⁵ W. Hurka und I. Ruždić, Mikrochem. 31, 9 (1943).

Silbernitrat. Man filtriert. 25 ml des klaren Filtrates versetzt man tropfenweise unter Eiskühlung mit 2 ml Cobaltnitritreagens und überschichtet vorsichtig mit 2 ml doppelt destilliertem Wasser. Man läßt 3 Stunden oder über Nacht stehen. Jetzt wird zentrifugiert und der Niederschlag mit 50%igem Äthanol gewaschen. Diesen Prozeß wiederholt man noch einmal. Die Waschflüssigkeit wird jeweils mit einem Absaughaken abgesaugt. Dann wird der Niederschlag sofort mit doppelt destilliertem Wasser quantitativ in die Destillationsapparatur gespült und 5 ml 30%ige Natronlauge zugesetzt. Nun wird vorsichtig destilliert. Als Vorlage dient ein mit einem Tropfen 0,01 n-Salzsäure angefeuchtetes Wattebüschchen, das lose in dem Auslaufrohr der Apparatur steckt und bei Beginn der Destillation in eine bereitgestellte Eprouvette fällt. Es dürfen nicht mehr als 10 ml überdestilliert werden. Die Destillationsdauer beträgt 3 Minuten. Man wartet eine Minute bis zum vollständigen Ablauf. Das Rohr wird kurz abgespült und die Vorlage entfernt. Die Flüssigkeit wird nun mit doppelt destilliertem Wasser auf die Marke aufgefüllt. Die Marke befindet sich bei 10 ml Fassungsraum. Dann versetzt man mit 1 ml Neßlers Reagens und mißt nach 10 Minuten Wartezeit im Stufenphotometer (Filter S 43, Küvettenlänge 10 mm) gegen eine Vergleichslösung aus 10 ml doppelt destilliertem Wasser und 1 ml Neßlers Reagens.

Für das Gelingen der Bestimmung sind einige wichtige Vorsichtsmaßnahmen notwendig. Die Arbeiten für die Ammoniakbestimmung wurden in einen gesonderten Raum verlegt. Dieser ist von den allgemeinen Arbeitsräumen durch zwei Türen getrennt. Die Beheizung geschieht durch einen Kachelofen mit staubarmer Kohle. Die Herausnahme der Asche erfolgt sehr sorgfältig. In diesem Raum befindet sich nur ein Bunsenbrenner und an Reagenzien und Geräten nur die unter dem entsprechenden Abschnitt aufgezählten. Staubentwicklung wird in jeder nur möglichen Weise eingeschränkt. Es muß hier peinliche „Ammoniakasepsis“ betrieben werden, d. h. es dürfen keine Lösungen, Salze oder sonstigen Stoffe hereingebracht werden, die Ammoniak oder Ammoniumionen enthalten.

Ausdämpfen der Apparatur.

Man destilliert 50 ml Wasser in eine mit 5 ml etwa 0,01 n-Salzsäure beschickte Vorlage; spült das Destillat in einen 100 ml fassenden Kolben, füllt bis zur Marke auf und setzt 2 ml Neßlers Reagens zu. Nach einer Wartezeit von 10 Minuten mißt man in der 30-mm-Küvette mit dem Filter S 43 gegen eine Vergleichslösung, die man sich aus 100 ml doppelt destilliertem Wasser und 2 ml Neßlers Reagens hergestellt hat. Die Apparaturkonstante darf höchstens 98% (Extinktion 0,01) betragen. Manchmal wird dieser Wert erst nach langwierigem Ausdämpfen erreicht. Dieses Ausdämpfen kann mitunter eine Woche dauern. Z. B. mußten wir bei Anwendung eines neuen Schlauchstückes 40 Liter Wasser durch

die Apparatur treiben, bis der Blindwert von 98% erreicht worden war. In mehreren aufeinanderfolgenden Bestimmungen darf sich dieser Blindwert nicht ändern. Erst dann kann die Apparatur zur Ammoniakbestimmung herangezogen werden.

Für das Arbeiten mit dem Destillationsapparat geben wir folgende Hinweise. Das Zentrifugenglas wird außen an einer Randstelle mit etwas Vaseline gefettet. Diese Maßnahme verhindert, daß sich beim Eingießen in den Fülltrichter der Apparatur an der Außenwand des Röhrchens Tropfen bilden. Man vermeidet dadurch Verluste. Die Lösung muß immer über die Stelle des Röhrchenrandes gegossen werden, die vorher eingefettet wurde. Der Inhalt des Röhrchens wird zweckmäßigerweise immer auf dieselbe Stelle des Einfülltrichters gebracht. Man läßt die Lösung in die Apparatur fließen, spült das Röhrchen dreimal mit doppelt destilliertem Wasser aus und wäscht den Einfülltrichter zweimal mit wenig Wasser nach. Man spritzt dabei die Gesamtoberfläche des Einfülltrichters ab, füllt 5 ml 30%iger Natronlauge nach und wäscht den Einfülltrichter dreimal mit doppelt destilliertem Wasser. Inzwischen wurde der Dampfentwickler erhitzt, die Quetschhähne in die entsprechenden Stellungen gebracht und dann 3 Minuten lang destilliert. Diese 3 Minuten rechnet man ab dem Zeitpunkt, an dem der Siedering etwa 40 mm vor der Einmündung des Verbindungsrohres in den Kühler sichtbar ist. Das Rohr ist nach dem Passieren des Siederinges heiß. Man läßt eine Minute nachlaufen, spült das Kühlrohrende vorsichtig mit doppelt destilliertem Wasser ab, füllt auf 10 ml auf und verfährt, wie oben bereits angegeben.

Modellversuche über die Abspaltung von Ammoniak.

Nachdem die Methodik zur Ammoniakbestimmung in allen Einzelheiten festgelegt worden war, wurden Versuche über die Abspaltung von Ammoniak aus Harnstoff, Kreatin, bzw. Aminosäuren durchgeführt. Es wurde eine Lösung hergestellt, die bezüglich des Blutes eine ähnliche Zusammensetzung besaß. Sie wurde in zwei Teilen angesetzt. Der Teil A enthält die Stoffe, die keinen Stickstoff im Molekül enthalten. Die Lösung B hingegen enthält stickstoffhaltige Verbindungen. Auf die Verwendung von Adenosintriphosphorsäure mußten wir verzichten, da diese nicht zur Verfügung stand. Wenn auch die Lösung B kein Anrecht auf Vollständigkeit erheben kann, so enthält sie doch Stoffe, die im alkalischen Milieu für eine Ammoniakabspaltung verantwortlich gemacht werden können.

Behandelt man die Lösung A so wie unter „Ausführung der Bestimmung“ beschrieben, also mit Enteiweißung, so erhält man in vielen Versuchen übereinstimmend einen Extinktionswert von 0,1. In dieser Lösung sind daher, obwohl analysenreine Substanzen verwendet wurden, Spuren von Ammoniak vorhanden. Sie können aber auch von den

Reagenzien herrühren, die bei der Fällung verwendet wurden. Stellt man die Lösung AB her, so sind in 100 ml dieser Lösung die in der Tabelle I angegebenen Stoffmengen enthalten.

Tabelle I.

Alle Angaben in Gramm; alle anorganischen Präparate p. A.; die organischen sind möglichst rein.

Lösung A		Lösung B	
Natriumchlorid	0,8	Harnsäure	0,005
Kaliumchlorid	0,02	Harnstoff	0,03
Calciumchlorid	0,035	Kreatin	0,005
Magnesiumchlorid	0,021	Glykokoll.....	0,004
Mononatriumdihydrogenphosphat ..	0,00625	Alanin	0,004
Natriumhydrogencarbonat	0,10		
Glucose	0,088		

Führt man mit dieser Lösung die Operationen durch, die unter „Ausführung der Bestimmung“ angegeben sind, so erhält man einen Extinktionswert von 0,2. Dieser ist demnach doppelt so hoch als in einer Lösung, die nur die anorganischen Salze und Glukose enthält. Daß dies auf Verunreinigungen und nicht auf einer Abspaltung von Ammoniak beruht, wird weiter unten bewiesen werden.

Um die im Blute in Frage kommende Ammoniakkonzentration möglichst genau erfassen zu können, wurden Eichlösungen mit Ammoniakmengen hergestellt, die den bei der Bestimmung des Blutammoniaks zu erwartenden ähnlich waren.

Grundlösung ist die Lösung AB. In 100 ml Lösung AB wurde eine 10,000 mg Ammoniak entsprechende Menge an sublimiertem Ammoniumchlorid p. A. gelöst. Diese Lösung bezeichnen wir als Lösung C. In 1 ml dieser Lösung C sind 100 γ Ammoniak vorhanden; daraus wurden vier verschiedene Ammoniakkonzentrationen dadurch hergestellt, daß

Tabelle II.

Küvettenlänge 10 mm; Filter S 43; 1 ml *Nepblers* Reagens und 10 ml Untersuchungslösung.

Lösung	Zugesetztes Ammoniak i. γ	Gefundene Extinktionen. D Mittelwerte			
		A	B	C	D
I.....	0,00	0,11	0,13	0,12	0,12
II.....	100	0,16	0,18	0,17	0,17
III.....	300	0,26	0,25	0,27	0,26
IV.....	500	0,41	0,35	0,37	0,38
V.....	700	0,56	0,42	0,47	0,48

1 (II), 3 (III), 5 (IV) und 7 (V) ml der Lösung C in einen Meßkolben eingebracht wurden und mit der Lösung AB auf 100 ml aufgefüllt wurden.

In 1 ml der Lösung II, III, IV und V sind 1, 3, 5, bzw. 7 γ Ammoniak in Form von Ammoniumionen enthalten. Bei der Betrachtung der Tabelle II sieht man, daß ein Blindwert von 0,12 vorhanden ist. Um nun den Blindwert für die Bestimmung des Ammoniaks bei Verwendung von Blut zu erhalten, verfahren wir wie folgt.

Zunächst wurde reines Rinder-, bzw. Menschenblut verarbeitet und die erhaltene Extinktion notiert. In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Rinderblut mit doppelt destilliertem Wasser im Verhältnis 1:1 verdünnt. In einer dritten Versuchsreihe wurde das Rinderblut mit der Lösung AB im Verhältnis 1:1 verdünnt. Die erhaltenen Resultate gibt die Tabelle III wieder.

Tabelle III.

Versuch	Verdünnung	Ex. gef.	Ex. ber.	Blindwert	$\gamma\%$ NH_3
Serum 5/10 ..	Unverdünnt	0,53	—	} fallen heraus	—
Serum 5/10 ..	Wasser 1:1	0,36	0,27		—
Serum 5/10 ..	Lösung AB 1:1	0,43	0,32		—
Serum 9/10 ..	Unverdünnt	0,15	—	0,01	300
Serum 9/10 ..	Wasser 1:1	0,08	0,075	—	—
Serum 9/10 ..	Lösung AB 1:1	0,13	0,125	—	—
Serum 13/10 ..	Unverdünnt	0,28	—	—	560
Serum 13/10 ..	Wasser 1:1	0,14	0,14	—	—
Serum 13/10 ..	Lösung AB 1:1	0,19	0,19	—	—
Serum 14/10 ..	Unverdünnt	0,16	—	—	320
Serum 14/10 ..	Wasser 1:1	0,10	0,08	—	—
Serum 14/10 ..	Lösung AB 1:1	0,13(a)	0,13	—	—
Serum 16/10 ..	Unverdünnt	0,15	—	0,01	300
Serum 16/10 ..	Wasser 1:1	0,08	0,075	—	—
Serum 16/10 ..	Lösung AB 1:1	0,13	0,125	—	—

Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten ist befriedigend. Die Werte „Extinktion berechnet“ wurden wie folgt erhalten: Für Wasser 1:1 durch Halbierung der für reines Blut erhaltenen Extinktionswerte. Für die Lösung AB 1:1 durch Halbierung der für unverdünntes Blut erhaltenen Werte und Hinzufügen einer Extinktion von 0,05. Diese Erhöhung ergibt sich, wenn man an Stelle von Lösung A die Lösung AB verwendet. Es steigt ja bei den Versuchen mit der Lösung AB gegenüber den Versuchen mit der Lösung A die Extinktion um 0,1. Da in diesen Versuchen nur die halbe Menge Lösung AB verwendet wurde, so wird der Wert um 0,05 erhöht. Die Werte in der Spalte

„Blindwert“ wurden wie folgt erhalten: Serum unverdünnt gibt den Wert A. Serum mit Wasser im Verhältnis 1 : 1 verdünnt gibt den Wert B. A muß aber 2B sein. Bilde ich daher die Differenz $A - 2B$, so ist diese der gesuchte Blindwert. Da der mit ' bezeichnete Wert herausfällt, wurde die Extinktion genommen (a), die man erhält, wenn man das Serum zu gleichen Teilen mit der Lösung AB verdünnt. Entsprechend dem weiter oben Gesagten muß jedoch hier die Differenz $A - 2B - 0,05$ gebildet werden. Auf Grund der Ergebnisse, die in der Tabelle III niedergelegt sind, erhält man die $\gamma\%$ Blutammoniak durch Multiplikation der Extinktionswerte mit 2000.

Wir haben uns in einer weiteren Versuchsreihe überzeugen können, daß eine Erwärmung der Lösung AB auf 50° während 15 Minuten und eine Alkalisierung von 10 ml Lösung AB mit 1 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung keinen Einfluß auf die Bestimmung haben. Es muß jedoch erwogen werden, daß unsere Modellösung nicht alle im Blut vorhandenen, für eine Ammoniakabspaltung in Frage kommenden Substanzen enthielt.

Bewirkt also eine Temperaturerhöhung und eine Alkalisierung, wie sie soeben geschildert wurde, keine Ammoniakabspaltung, so tritt aber schon beim bloßen Stehen der Lösung AB bei Zimmertemperatur rasche Ammoniakbildung ein. Tabelle IV bringt eine Gegenüberstellung von Extinktionswerten, die mit verschiedenen alten Lösungen AB erhalten wurden.

Tabelle IV.

Die Tabelle gibt die gefundenen Extinktionswerte an.

1. Tag	2 Tage	6 Tage	7 Tage	Lösung
0,12	—	0,20	0,40	I
0,17	0,30	0,50	0,50	II
0,27	0,35	0,73	—	III
0,37	0,40	0,80	—	IV
0,47	0,45	0,90	—	V

Daß ein Zusatz von doppelt destilliertem Wasser keine Änderung bewirkt, sei als besonders wichtig erwähnt. Die Tabelle IV zeigt deutlich den raschen Grad der Ammoniakbildung in der Lösung AB. Die sofortige Verarbeitung des frisch gewonnenen Blutes ist daher für genaue Bestimmungen unerläßlich.

Auf Grund der Tabelle III geben wir den Blutammoniakspiegel mit 300 bis 560 $\gamma\%$ an. Diese Werte müssen jedoch durch eine größere Zahl von Bestimmungen mit Blut von Gesunden und Kranken in ihrem Streuungsbereich erweitert oder eingengt werden.

Die Tabelle V gibt eine Zusammenstellung der mit verschiedenen Methoden erhaltenen Blutammoniakwerte wieder.

Meiner medizinisch-technischen Assistentin Frl. *Ingeborg Gruchol* danke ich für die sorgfältige Mitarbeit auch an dieser Stelle.

Zusammenfassung.

Es wird die Weiterentwicklung der Blutammoniakbestimmung beschrieben. An Modellösungen wird die Ammoniakabspaltung und -bildung studiert. Der Ammoniakspiegel wird an Hand des bisherigen Materials mit 0,30 bis 0,56 mg-% gefunden. Die Grenzen sind noch keine endgültigen, da ein größeres Untersuchungsmaterial, das auf Grund der beschriebenen Methode gewonnen wird, noch Verschiebungen bringen kann.

Molekulargewichtsbestimmung unter dem Mikroskop.

Von

L. Kofler und Maria Brandstätter, Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Mai 1946.)

Seit die mikroskopischen Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes und anderer physikalischen Konstanten¹ allmählich eine etwas größere Verbreitung fanden, wurde wiederholt die Frage aufgeworfen, ob sich nicht auch das Molekulargewicht auf dem Mikro-Schmelzpunktapparat bestimmen läßt. Vor allem lag es nahe, die Methode von *Rast*² unter dem Mikroskop durchzuführen in der Erwartung, daß sich das Schmelzen der letzten Kristallreste bei stärkerer Vergrößerung leichter verfolgen läßt.

Zu diesem Zwecke kann man das Gemisch auf dem Heizmikroskop entweder zwischen Objektträger und Deckglas oder in einem zugeschmolzenen Röhrchen erhitzen.

Im allgemeinen werden für mikroskopische Untersuchungen naturgemäß *Objektträger-Deckglaspräparate* vorgezogen, weil sich hier die Schmelzvorgänge am besten verfolgen lassen. Für die Bestimmung des Schmelzpunktes der letzten Kristallreste wurde von *A. Kofler*³ eine Arbeitsweise beschrieben, wobei man das Substanzgemisch zwischen Objektträger und Deckglas schnell durchschmilzt und dann auf einer kalten Unterlage rasch erstarren läßt. An den so erhaltenen Kristallfilmen bestimmt man auf dem Heizmikroskop den Endschmelzpunkt, d. i. den Punkt der primären Kristallisation. Diese Arbeitsweise hat sich bei der Mikro-Thermoanalyse für die Aufnahme zahlreicher Schmelzdiagramme gut bewährt.¹

Für die Molekulargewichtsbestimmung mit Kampfer läßt sich dieses Verfahren infolge der sehr großen Flüchtigkeit des Kampfers jedoch nicht anwenden. Denn schon beim Durchschmelzen des Gemisches zwischen Objektträger und Deckglas und dann beim Erhitzen des Kristallfilms tritt durch Verflüchtigung des Kampfers eine starke Entmischung

auf, so daß auch nach Einkitten des Präparats keine reproduzierbaren Werte erhalten wurden. Wir versuchten daher einige von *Pirsch*⁴ an Stelle des Kampfers zur Molekulargewichtsbestimmung vorgeschlagenen Substanzen. Für Objektträger-Deckglaspräparate erwies sich bisher nur das *Bornylchlorid* brauchbar, bei anderen Substanzen ergaben sich wegen allzu großer Flüchtigkeit dieselben Schwierigkeiten wie beim Kampfer. Wir müssen aber betonen, daß wir von den zahlreichen, von *Pirsch* empfohlenen Substanzen nur einige wenige zur Verfügung haben, es ist daher zu erwarten, daß bei der Prüfung weiterer Substanzen noch einzelne andere gefunden werden, die ebenso wie das *Bornylchlorid* für die Molekulargewichtsbestimmung zwischen Objektträger und Deckglas brauchbar sind.

Das von uns verwendete *Bornylchlorid* hat einen Schmelzpunkt von 134° und eine Moldepression von 45. Der Schmelzpunkt und die Moldepression des jeweils benützten Präparats müssen eigens bestimmt werden, da beide Werte, besonders der letztere, stark vom Reinheitsgrad abhängig sind. Die Flüchtigkeit des *Bornylchlorids* ist zwar nicht so außerordentlich groß wie die des Kampfers, sie macht aber doch ein Umrahmen des Deckglasrandes notwendig, um bei der Bestimmung des Endschnmelzpunktes eine Verflüchtigung zu vermeiden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung zwischen Deckglas und Objektträger mit *Bornylchlorid* wird in folgender Weise durchgeführt. Man stellt sich in einem Reibschälchen eine Mischung 1 + 10 der zu untersuchenden Substanz mit *Bornylchlorid* her. Die Substanzen müssen sehr sorgfältig unter Zusatz von ein paar Tropfen reinem Äther gemischt und verrieben werden. Von dieser Mischung bringt man ein kleines Häufchen auf einen Objektträger, bedeckt mit einem Deckglas und legt das Präparat auf den auf etwa 150° vorgewärmten Heiztisch oder auf eine andere Heizplatte mit etwa 150° . Sobald das Gemenge vollständig durchgeschmolzen ist, nimmt man das Präparat rasch von der Heizplatte und bringt es auf einem kalten Metallblock zum Erstarren. Das Deckglas wird mit einem Kitt umrahmt (z. B. ein Gemisch aus 10% Movital, 60% Alkohol und 30% Benzol) und kurze Zeit bei 30 bis 50° getrocknet. In dieser Art stellt man gleich mehrere Präparate her. Das Durchschmelzen muß möglichst rasch erfolgen, um das Wegsublimieren von *Bornylchlorid* zu vermeiden. Ein Präparat bringt man auf das Heizmikroskop, das man auf 80° vorgewärmt hat. Man heizt weiter, wobei der Widerstand so eingestellt wird, wie in Erwartung eines bei etwa 100 bis 110° liegenden Schmelzpunktes.¹ Zur Beobachtung wird eine Stelle in der Mitte des Deckglases gewählt. Die beim beginnenden Schmelzen übrig bleibenden Kristalle von *Bornylchlorid* bilden ein feinwabiges Netzwerk, das man am besten bei ziemlich weitgehend verengter Blende beobachten kann. Dabei betätigt man ständig die Mikrometerschraube des Mikroskops, um die Kristalle auch bei fortschreitender Auflösung gut im Auge be-

halten zu können. Zum Schluß sieht man in der Schmelze einzelne abgerundete Kristalle schwimmen. Die Temperatur, bei der die letzten Kristallreste verschwinden, wird abgelesen. Man bestimmt diese Temperatur an drei bis vier Präparaten, wobei es bei den folgenden Bestimmungen genügt, den Schmelzpunktapparat um 5 bis 10° abzukühlen. Der Regulierwiderstand wird so gestellt, daß die Temperatur im Bereich des Schmelzpunktes um 2° in der Minute steigt. Für die Berechnung des Molekulargewichtes wird das Mittel aus den einzelnen Bestimmungen verwendet.

Bei Bornylchlorid können mit Rücksicht auf seinen Schmelzpunkt nur Substanzen mit Schmelzpunkten unter etwa 130° erfaßt werden, für höher schmelzende Substanzen konnten wir aus den oben angegebenen Gründen bisher noch keine geeigneten Lösungsmittel finden. Das bedeutet vorläufig eine Einschränkung der Anwendung der Arbeitsweise in Objektträger-Deckglas-Präparaten.

Allgemeiner anwendbar ist die zweite Arbeitsweise, nämlich die Bestimmung in der *Schmelzpunktkapillare auf dem Heizmikroskop*. Wenn man ein *zugeschmolzenes Röhrchen* einfach auf den Heiztisch auflegt, er-

folgt beim Erhitzen eine Entmischung, weil der Kampfer an die Oberseite der Kapillare sublimiert. Diese Schwierigkeit konnten wir dadurch vermeiden, daß wir das Kapillarröhrchen in einen flachen Metallblock einführten, der ein kleines Fenster zur Beobachtung des unteren Teiles der Kapillare besitzt. Dieser Metallblock kann in irgendeiner Weise auf dem Mikro-Schmelzpunktapparat befestigt werden, am besten durch Einlegen in den Rahmen eines geeigneten Verschiebers (Abb. 1), wie wir ihn zum Verschieben der mikroskopischen Präparate auf dem Heiztisch an Stelle eines Kreuztisches benützen. Der Metallblock ist (entsprechend dem Rahmen unseres Verschiebers) 38 mm lang und 26 mm breit, 5 mm

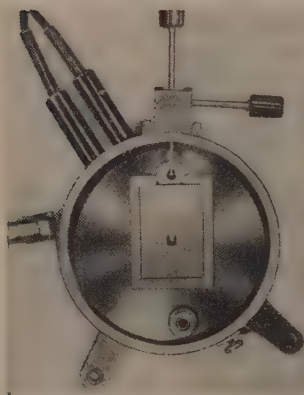


Abb. 1. Mikro-Schmelzpunktapparat mit Einrichtung zur Molekulargewichtsbestimmung.

hoch und besitzt, von einer Schmalseite ausgehend, eine Bohrung mit 3 mm Durchmesser. Das quadratische oder runde Fenster für die Beobachtung befindet sich etwas unterhalb der Mitte des Metallblockes und hat eine Seitenlänge oder einen Durchmesser von 3 mm. Der Metallblock wird mit Hilfe des Verschiebers auf dem Mikro-Schmelzpunktapparat so angebracht, daß das Fenster sich gerade über dem runden Loch der

Heizplatte befindet, das für den Durchlaß des Lichtes bestimmt ist. Das Mikroskop samt dem Heiztisch wird gekippt, so daß die Ebene des Heiztisches eine Neigung von etwa 70° hat. An die runde Glasplatte, mit der wir bei der Schmelzpunktbestimmung den Heizraum zudecken, werden an der Unterseite mit Wasserglas vier kleine Glasstreifen gekittet, um das Abrutschen bei der geneigten Lage des Heiztisches zu verhindern.

Die Eichung unserer Mikro-Schmelzpunktapparate erfolgt unter der Voraussetzung, daß das Schmelzen der Substanz zwischen Deckglas und Objektträger und nicht in der hier beschriebenen Anordnung erfolgt. Es sind daher die im Metallblock erhaltenen Werte nicht korrigiert. Da es sich aber bei der Molekulargewichtsbestimmung um Differenzbestimmungen handelt, ist eine Korrektur nicht notwendig.

Die Form und die Maße der Schmelzpunktkapillaren sind dieselben, wie sie *Rast* beschreibt. Es ist auch hier darauf zu achten, daß der Boden des Röhrchens innen halbrund ist. Auch das Einwägen, das Zuschmelzen und die Durchmischung erfolgen in der üblichen Weise.

Der Unterschied besteht nur in der mikroskopischen Beobachtung des Schmelzvorganges. Beim Erhitzen des Röhrchens in der angegebenen Versuchsanordnung sieht man nach dem Schmelzen des Eutektikums die überschüssigen Kampferkristalle zu Boden sinken (bzw. infolge der Seitenverkehrtheit des mikroskopischen Bildes nach oben schweben). Bei der mikroskopischen Beobachtung ist auf eine optimale Einstellung der Blende zu achten. Bei zu weit geöffneter Blende sind die Kampferkristalle nicht deutlich zu sehen. Es wird nach raschem Temperaturanstieg die Temperatur abgelesen, bei der die letzten Kampferkristalle verschwinden. Sind die Kristalle vollständig geschmolzen, so wird die Heizung abgeschaltet. Einige Grade unter der Schmelztemperatur beginnt der Kampfer wieder auszukristallisieren. Nach Absinken der Temperatur um 5 bis 10° wird neuerdings angeheizt und bei einem Temperaturanstieg von 1 bis 2° in der Minute die eigentliche Bestimmung vorgenommen. Der Versuch kann mit der gleichen Kapillare mehrmals wiederholt werden.

Eine störende Sublimation des Kampfers findet infolge der allseits gleichmäßigen Erwärmung des Kapillarröhrchens im Metallblock nicht statt.

Der Vorteil dieser Versuchsanordnung liegt darin, daß man bei der 80- bis 100fachen mikroskopischen Vergrößerung *das Schmelzen der letzten Kristalle wesentlich leichter und sicherer feststellen kann* als bei der üblichen Beobachtung mit freiem Auge oder mit der Lupe.

Mit dieser Versuchsanordnung können auch alle anderen an Stelle des Kampfers für die *Rastsche* Methode empfohlenen Lösungsmittel verwendet werden.

Zusammenfassung.

Auf dem Mikro-Schmelzpunktapparat lassen sich kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen auf zweierlei Art durchführen: entweder zwischen Objektträger und Deckglas oder in zugeschmolzenen Schmelzpunktkapillaren.

Die Bestimmung zwischen Objektträger und Deckglas ist mit Kampfer wegen seiner sehr großen Flüchtigkeit nicht durchführbar. Von den anderen bisher geprüften Lösungsmitteln erwies sich nur das Bornylchlorid als brauchbar. Dies bedingt vorläufig noch eine Einschränkung dieser Arbeitsweise.

Allgemeiner gangbar ist der zweite Weg, nämlich die Bestimmung im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen auf dem Heizmikroskop. Hier kann Kampfer und jedes andere Lösungsmittel verwendet werden. Entmischung durch Sublimationsvorgänge verhindert man durch Einführen des Kapillarröhrchens in einen dünnen gefensterten Metallblock, den man auf die schief gestellte Heizplatte des Mikro-Schmelzpunktapparats auflegt.

Der Vorteil dieser Versuchsanordnung liegt darin, daß man unter dem Mikroskop das Schmelzen der letzten Kristallreste wesentlich leichter und sicherer verfolgen kann als bei der üblichen Beobachtung mit freiem Auge oder mit der Lupe.

Literatur.

¹ L. Kofler und A. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Beiheft z. Zeitschr. d. Ver. Dtsch. Chemiker Nr. 46 (1942).

² K. Rast, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1051 u. 3727 (1942).

³ A. Kofler, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 201 (1940); Naturwiss. 31, 553 (1943).

⁴ J. Pirsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 349 u. 1694 (1933); 67, 1115 (1934).

Zur Polymorphie der Pikrinsäure.

Von

Maria Brandstätter, Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Mai 1946.)

Im Schrifttum war bis vor kurzem von der *Pikrinsäure* nur die stabile Form (Schmp. $122,5^{\circ}$) bekannt. *A. Kofler*¹ fand bei der Untersuchung eines Kontaktpräparats^{2, 3} von *Pikrinsäure* und *s*-Trinitrobenzol eine instabile Modifikation mit einem Schmelzpunkt von 75° . Diese entsteht durch isomorphes Fortwachsen des stabilen *s*-Trinitrobenzols in der *Pikrinsäureschmelze* und ist mit Modifikation I des *s*-Trinitrobenzols nach Typus I (*Roozeboom*) mischbar. Infolge der schweren Unterkühlbarkeit der *Pikrinsäureschmelze* gelingt die Herstellung dieser Form nur bei Anwendung größter Vorsicht.

Bei der Untersuchung der Isomorphiebeziehungen zwischen *Pikrinsäure* und *Styphninsäure* (*Trinitroresorcin*) gelang es mir, eine dritte Modifikation der *Pikrinsäure* zu erhalten, die einen Schmelzpunkt von 101° aufweist und beständiger ist als die von *A. Kofler* gefundene.

Da die Darstellung dieser neuen Modifikation nur im Kontaktpräparat mit der ihr isomorphen Substanz möglich ist, soll das Verhalten der Kontaktzone von *Pikrinsäure* und *Styphninsäure* beim Kristallisieren und Schmelzen näher beschrieben und das Zustandsdiagramm angeführt werden.

Von *Styphninsäure* ist die Dimorphie bekannt.⁴ Nach eigenen Untersuchungen stehen die beiden Modifikationen im Verhältnis der Enantiotropie zueinander. Der Schmelzpunkt der stabilen Form liegt bei 177° , der der instabilen bei $165,5^{\circ}$. Reißt man von einem stabil erstarrten Flächenpräparat das Deckglas ab und läßt Alkohol zufließen (Verfahren von *A.* und *L. Kofler*⁵), so bilden sich neue Kristalle der Form II, die das Kristallinat von I umwandeln. Rückverwandlung wurde erst ab etwa 130° beobachtet.

Nach N. N. Jefremow⁶ bilden *Pikrinsäure* und *Styphninsäure* eine kontinuierliche Mischkristallreihe. Die Untersuchung der beiden Substanzen in ihren stabilen Formen unter dem Mikroskop ergab dagegen *Mischkristallbildung mit Mischungslücke*.

Im Kontaktpräparat wachsen die Kristalle der stabilen Styphninsäure in der Schmelze der Pikrinsäure bei vorsichtigem Abkühlen isomorph weiter. Ist die Unterkühlung ohne spontane Kristallisation gelungen, so kann man durch neuerliches Erwärmen bei 101° das Schmelzen der Pikrinsäurekristalle und anschließend das der Mischkristalle feststellen (Typus I). Sehr häufig tritt vorher schon eine Umwandlung durch

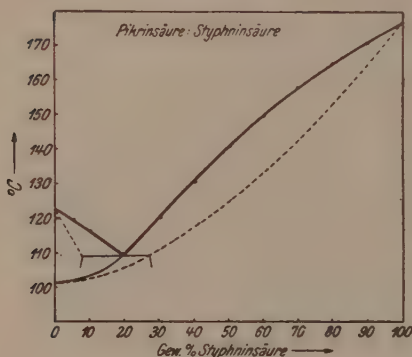


Abb. 1.

die stabile Pikrinsäure ein, wodurch ein Typus V gebildet wird. Der Versuch, neben der direkten Mischkristallreihe Pikrinsäure II = Styphninsäure I noch eine weitere Reihe zu finden, gelang nicht, obwohl sich die Schmelze der Styphninsäure so weit unterkühlen läßt, daß man in einem vollständig geschmolzenen Kontaktpräparat die Kristallisation von Pikrinsäure I einleiten kann. Läßt man dieses Präparat weiter abkühlen, so bilden sich an der Kristallisationsfront der Pikrinsäure durch Induktion Mischkristalle der Styphninsäure I, während in der übrigen Schmelze der Styphninsäure durch spontane Kristallisation Modifikation II auftritt. Die Mischkristalle der Styphninsäure I werden von der Form II nicht umgewandelt. Beim Erhitzen beobachtet man jedoch Umwandlung von II in I. Ebenso wenig gelingt es, Styphninsäure II in der Schmelze der Pikrinsäure weiterwachsen zu lassen. Es induzieren sich in der Kontaktzone an den Kristallen von Styphninsäure II Mischkristalle der Reihe Pikrinsäure II = Styphninsäure I, die rückläufig die Mischkristalle der Styphninsäure II umwandeln.

Das Zustandsdiagramm (Abb. 1) wurde ebenfalls unter dem Mikroskop aufgenommen, wobei es mit Hilfe von Kontaktpräparaten möglich war, die ganze Reihe Pikrinsäure II = Styphninsäure I zu bestimmen. Das Eutektikum, das diese Mischkristallreihe mit der von der stabilen Pikrinsäure ausgehenden bildet, liegt bei 109° und 20%-Gehalt von Styphninsäure.

Zusammenfassung.

Bei Pikrinsäure konnte neben den bereits bekannten zwei Modifikationen mit den Schmelzpunkten 122,5° und 75° noch eine dritte Form

festgestellt werden, die bei 101° schmilzt. Sie entsteht nur im Kontakt mit der stabilen Styphninsäure; das Schmelzdiagramm Pikrinsäure: Styphninsäure zeigt die vorliegende Isodimorphie unter Bildung eines Typus V *Roozeboom*.

Literatur.

- ¹ A. Kofler, Z. physik. Chem., Abt. A 188, 201 (1941).
- ² A. Kofler, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 363 (1941); Naturwiss. 31, 553 (1943).
- ³ L. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Beiheft 46 z. d. Ztschr. d. Ver. Dtsch. Chemiker (1942).
- ⁴ O. Lehmann, Z. Krist. 6, 48 (1881).
- ⁵ A. und L. Kofler, im Druck.
- ⁶ N. N. Jefremow, Ann. Inst. Anal. phys. Chem. 5, 75 (1934), berichtet nach Chem. Zbl. 1934.

Aus dem gerichtlich-medizinischen Institut der Universität Lissabon,
Chemische Abteilung.

Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen.

Von

A. G. de Almeida.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 11. Juni 1946.)

Seit dem Tage, an dem *Perkin* in der Mitte des vorigen Jahrhunderts, als er das Chinin zu synthetisieren versuchte, einen Abkömmling des Phenazins, das Mauvein, als ersten künstlichen Farbstoff erhielt, haben sich die Chemiker mit der Untersuchung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen beschäftigt. Einige Jahre später stellte *Witt*¹ die Theorie auf, daß die Farbe von bestimmten Atomgruppen, die deshalb „Chromophore“ genannt wurden, abhängig ist. Man hat weiter erkannt, daß die Farbe des eine chromophore Gruppe tragenden Moleküls fähig ist, sich durch Einführung neuer Atomgruppen in das Molekül ändern zu lassen. Einige solcher Substituenten sollten die Farbe von Rot über Grün nach Blau und (über Purpur) wieder nach Rot, also in der Richtung einer Verkürzung der Wellenlängen ändern, was von *Schütze*² als „Farberhöhung“ bezeichnet wurde. Sie wurden deshalb „Hypsochrome“ genannt. Andere Substituenten würden eine Farbänderung im Sinne einer Vergrößerung der Wellenlängen zur Folge haben, was von demselben Verfasser als „Farbvertiefung“ angesehen wurde. Sie wurden deshalb als „Bathochrome“ bezeichnet.

Abgesehen davon, daß eine rein qualitative Schätzung einer Farbe nur schwer in Worten ausdrückbar ist, vermag sie nicht zu unterscheiden zwischen Farbton und anderen Eigenschaften der Farbe, nämlich Sättigung und Helligkeit. Die Schätzung ist besonders schwer bei geringer Helligkeit, weshalb alle sehr dunklen Farben meist als schwarz bezeichnet

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 522 (1876).

² Z. physik. Chem. 9, 109 (1892).

werden. So kommt nach Untersuchungen von *E. Haschek* und *M. Haitinger*³ den Aquarellfarben Anilinsmaragdgrün und Lampenschwarz derselbe Farbton zu, ebenso Fleischrot und Beinschwarz, woraus folgt, daß diese beiden Aquarellschwarzfarben paradoxerweise einander komplementär sind.

Seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts durch *Bunsen* und *Kirchhoff* bekannt, wird die Spektralanalyse zum Studium der Farbe organischer Stoffe verwendet, besonders nach dem Verfahren von *Formánek*, das zur Identifizierung organischer Farbstoffe deren Absorptionsspekttra heranzieht. Für wissenschaftliche Zwecke ist hauptsächlich die Spektrographie im ultravioletten Licht mit Hilfe des besonders linienreichen Eisenspektrums herangezogen worden. Die Ergebnisse werden durch Kurven nach *Hartley-Baly* in einem System koordinierter Achsen dargestellt, wobei die Extinktionskoeffizienten — unter Beachtung des *Lambert-Beerschen* Gesetzes — auf der Ordinate, die Wellenlängen auf der Abszisse aufgetragen werden. Abgesehen davon, daß diese Methode mühsam ist und eine bedeutende experimentelle Ausrüstung erfordert, sind deren Ergebnisse nicht leicht untereinander vergleichbar. Man kann eventuell erkennen, daß die Einführung einer bestimmten Gruppe in das Molekül die Lichtabsorption in diesem oder jenem Gebiet des Spektrums ändert. Da weiters die Farbe eines Körpers derjenigen, die er absorbiert, komplementär ist, wird man bis zu einem gewissen Grad aussagen können, nach welcher Richtung die Farbänderung stattgefunden hat. Aber es ist nicht möglich, die drei Eigenschaften der Farbe, die ich vorhin angeführt habe, zahlenmäßig auszudrücken.

Nach einer zum erstenmal von *Young* zu Anfang des vorigen Jahrhunderts aufgestellten und später von *Helmholtz* entwickelten Theorie wird jede Farbbempfindung durch die Erregung dreier Grundfarbbempfindungen, zu welchen das Sehorgan befähigt ist, ausgelöst. Aus Gründen, die ich bei anderer Gelegenheit⁴ erörtert habe, bin ich der Meinung, daß diese Grundfarbbempfindungen die von Rot, Gelb und Blau sind. Aus praktischen Gründen aber muß ich mich der Ansicht der Klassiker anschließen, wonach die Grundfarbbempfindungen die von Rot, Grün und Blau sind.

Das Prinzip der Dreifarbenanalyse besteht darin, unter Benützung von Farbfiltern die Intensität des von einer gefärbten Lösung durchgelassenen Lichtes mit der des normalen Weißlichtes zu vergleichen. In beiden Fällen wird das Licht zuvor durch ein Tageslichtfilter gefiltert, das Vergleichslicht sodann von einer Barytweißplatte reflektiert.

Diese Methode benützte ich zu der vorliegenden Arbeit. Ich bediente mich hierzu des Stufenphotometers von *Pulfrich*, an dem ich zwei spezielle

³ *E. Haschek* u. *M. Haitinger*, Farbmessungen, S. 57. Wien u. Leipzig. 1936.

⁴ *Mikrochem.* 29, 237 (1941).

Vorrichtungen anbrachte, die schon bei einer früheren Arbeit verwendet wurden:⁵ die Vorrichtung für normales Weißlicht und eine Weißlichtquelle zur Beleuchtung der Lösung. Als Stromquelle dienten Akkumulatoren; das der Normalen entsprechende Lämpchen war im Hauptstromkreis geschaltet, dem anderen war ein regulierbarer Widerstand und ein Milliampereometer vorgeschaltet. Vor jeder Messung wurde nach Einsetzen des entsprechenden Lösungsmittels (Wasser oder Alkohol) der Widerstand derart reguliert, daß beide Hälften des Gesichtsfeldes gleichmäßig beleuchtet waren. Dann ersetzte ich die Küvette mit dem Lösungsmittel durch diejenige der Lösung und las ab. Die im nachstehenden wiedergegebenen Zahlen stellen immer den Mittelwert vieler Ablesungen dar.

Wenn man die photometrische Ablesung durch l , die Konstanten der Filter mit r , g und b bezeichnet und den roten, grünen und blauen Filtern die Indizes 1, 2 bzw. 3 zuschreibt, werden die Erregungen der Grundempfindungen durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben:

$$\begin{aligned} r &= l_1 r_1 + l_2 r_2 + l_3 r_3, \\ g &= l_1 g_1 + l_2 g_2 + l_3 g_3, \\ b &= l_1 b_1 + l_2 b_2 + l_3 b_3. \end{aligned}$$

Die Anteile der Erregungen sind selbstverständlich:

$$\varrho = \frac{r}{r+g+b}, \quad \gamma = \frac{g}{r+g+b}, \quad \beta = \frac{b}{r+g+b}.$$

Die Koordinaten des Farbortes im Farbdreieck sind:

$$\zeta = \frac{\gamma}{2} + \beta, \quad \eta = \frac{\gamma}{2} \sqrt{3}.$$

Die drei Eigenschaften der Farbe ergeben sich aus folgenden Beziehungen:

$$\text{Helligkeit:} \quad I = r + 3/4 g + 1/40 b.$$

Die Sättigung entspricht der Summe aller Reste, die man erhält, wenn der kleinste Anteil von allen subtrahiert wird:

$$\Sigma = \varrho_0 + \gamma_0 + \beta_0.$$

Der Farbton endlich wird durch folgende Funktion definiert:

$$\Phi = \frac{\Theta}{\Sigma} + \kappa,$$

worin Θ den ersten von zwei nacheinanderfolgenden Resten bezeichnet, die nicht Null sind, wenn diese in der Reihenfolge $\varrho_0, \gamma_0, \beta_0, \varrho_0$ geordnet sind, und worin κ diejenige ganze Zahl ist, die die Ordnungszahl desselben Restes auf 3 erhöht.

⁵ Mikrochem. 26, 9 (1939).

Als Prüfungsobjekte dienten Farbstoffe der Laboratoriumssammlung und solche, die ich trotz der jetzigen Schwierigkeiten beziehen konnte. Ich habe getrachtet, die wichtigsten Gruppen von Farbstoffen in die Untersuchung einzubeziehen, wobei allerdings ihrer Unlöslichkeit wegen die *Küpenfarbstoffe* (Indigoide, Anthrachinon- und Indanthrenfarbstoffe) außer Betracht blieben.

Ich begann mit der Prüfung der Gruppe der *Nitrophenole*. Die Ergebnisse meiner Versuche sind in der Tabelle I und in dem beigegebenen Dreiecksdiagramm wiedergegeben. Die Prüfung erfolgte in wässriger Lösung bei einer Konzentration von 2 Millimol pro Liter.

Die Messungen zeigen eine interessante Erscheinung, die auf Grund rein qualitativer Schätzung nicht erkannt worden wäre: daß nämlich die verschiedenen Farben der Nitrophenole verschiedene Sättigungen eines und desselben Farbtones darstellen, und zwar des Gelb von 5780 Å. Der konstitutionelle Faktor, der für die Erhöhung des Sättigungsgrades verantwortlich ist, ist ohne Zweifel die Wanderung der Nitrogruppe in Richtung auf die Phenolgruppe. Das p-Nitrophenol ist nicht gelb, sondern blau; d. h. es besitzt die Komplementärfarbe der übrigen Nitrophenole, da sein Ort im Farbdreieck zwar auf derselben Geraden liegt wie die Orte der anderen, aber auf der entgegengesetzten Seite des Weißpunktes.

Das m-Nitrophenol besitzt schon die gelbe Farbe, aber unter sehr kleiner Sättigung (0,10304). Die Sättigung vergrößert sich im o-Nitrophenol, dann im 2,4-Dinitrophenol, das ja eigentlich ein o-Nitrophenol mit einer zweiten Nitrogruppe in p-Stellung ist. Bei Näherung dieser zweiten Nitrogruppe zur Phenolgruppe erhöht sich die Sättigung noch weiter — s. das 2,5-Dinitrophenol — bis sie das Maximum (0,9133) im 2,6-Dinitrophenol erreicht, dessen Ort an der Grenze des Filterdreiecks liegt. Wenn aber in dieses Nitrophenol größter Sättigung eine weitere Nitrogruppe in p-Stellung eingeführt wird, so wird die Sättigung wieder geringer: in der Tat, die Sättigung der Pikrinsäure, des 2,4,6-Trinitrophenols, ist nicht viel größer als die des 2,4-Dinitrophenols.

Aus der so umfangreichen Gruppe der *Azofarbstoffe* habe ich versucht, Vertreter der bedeutendsten Untergruppen zu prüfen: Methylorange, Methylrot, Metanilgelb und Chrysoidin aus der Gruppe der Aminoazofarbstoffe; von den Diazofarbstoffen Kongorot und Benzopurpurin 4 B, das sich von jenem dadurch unterscheidet, daß es eine Dicyesyl-diazostatt einer Diphenyldiazogruppe besitzt; von den Hydroxyazofarbstoffen habe ich Verbindungen gewählt, in welchen sowohl der diazotierte wie der gekuppelte Anteil einen Benzolkern enthält, wie es beim Alizarin-gelb G (m-Nitrobenzol-azo- β -Salicylsäure) der Fall ist. Oder aber auch solche, deren diazotierter Anteil der Benzolreihe und deren gekuppelter Anteil der Naphthalinreihe angehört, wie es im β -Naphtholorange (p-Benzolsulfonsäure-azo- β -Naphthol), im Krozeinorange (Benzol-azo- β -

Tabelle I.* Nitrophenole.

Ordnungszahl	Farbstoff	Photometrische Ablesungen	Erregungen der Grund- empfindungen	Anteile der Erregungen	Koordinaten im Farbdreieck		Helligkeit I	Sättigung Σ	Farbton ϕ
					ξ	η			
1	o-Nitrophenol	I_1 0,908 P	r 131,34	ϱ 0,4152	0,3778	0,3586	230,94	0,4879	2,5011
		$= 1,101$							
		I_2 0,993 P	g 131,00	γ 0,4141					
		$= 1,007$							
2	m-Nitrophenol	I_3 0,342	b 54,01	β 0,7707	0,4941	0,2960	247,06	0,0304	2,3882
		I_1 0,935 P	r 137,97	ϱ 0,3350					
		$= 1,070$							
		I_2 0,910 P	g 140,78	γ 0,3418					
3	p-Nitrophenol	$= 1,099$	b 133,13	β 0,3232	0,5024	0,2890	228,46	0,0076	1,3816
		I_3 0,924							
		I_1 0,992 P	r 128,21	ϱ 0,3308					
		$= 1,008$							
4	2,4-Dinitrophenol	I_2 0,998 P	g 129,33	γ 0,3337	0,3633	0,3564	207,52	0,5276	2,5783
		$= 1,002$							
		I_3 0,906	b 130,01	β 0,3355					
		I_1 0,922 P	r 120,27	ϱ 0,4310					
5	2,5-Dinitrophenol	$= 1,085$			0,3217	0,4042	239,19	0,7351	2,4852
		I_2 0,842	g 114,86	γ 0,4116					
		I_3 0,280	b 43,94	β 0,1575					
		I_1 0,937 P	r 133,51	ϱ 0,4450					
		$= 1,067$							
		I_2 0,909	g 140,02	γ 0,4667					
		$= 1,100$							
		I_3 0,138	b 26,48	β 0,0883					

6	2,6-Dinitrophenol	λ_1 0,985 = 1,015 λ_2 0,842 λ_3 0,006	τ 114,30 σ 112,63 δ 6,76	ϵ 0,4891 γ 0,4820 ϵ 0,0289	0,2699	0,4174	198,94	0,9133	2,5039
7	Pikrinsäure	λ_1 0,950 P = 1,053 λ_2 0,863 λ_3 0,117	τ 124,36 σ 115,90 δ 21,97	ϵ 0,4742 γ 0,4420 β 0,0838	0,3148	0,3828	211,82	0,7486	2,5215
8	Naphtholgelb S	λ_1 0,919 P = 1,088 λ_2 0,829 λ_3 0,008	τ 118,20 σ 113,37 δ 6,94	ϵ 0,4956 γ 0,4753 β 0,0291	0,2668	0,4116	203,41	0,9129	2,5111

* Der Buchstabe P in der 3. Spalte bedeutet, daß das Licht auf der Seite des Prüflings abgeschwächt wurde.

Naphthol-6-Sulfonsäure) und im Orange G (Benzol-azo- β -Naphthol-6,8-Disulfonsäure) der Fall ist. Oder ich wählte schließlich Verbindungen, in welchen beide Konstituenten den Naphthalinkern enthalten, wie es beim Echtrot A (Naphthionsäure-azo- β -Naphthol) der Fall ist.

Ich habe die Farbstoffe meist in wäßriger Lösung, das Methylrot und das Alizarin gelb in alkoholischer Lösung geprüft bei einer Konzentration von 1 Millimol pro Liter. Die Messungsergebnisse sind in Tabelle II und im entsprechenden Diagramm registriert.

Trotz der konstitutionellen Verschiedenheit der Farbstoffe, die ich untersuchte, haben die Messungen keine Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Azofarbstoffe erkennen lassen. Es handelt sich um rote oder orange Farbstoffe, deren Orte im Farbdreieck durchwegs neben der L_1 -Ecke des Filterdreiecks, dem Rot von 6120 Å liegen. In einer sehr begrenzten Gegend treffen sich das Methylrot, das β -Naphtholorange, das Krozeinorange, das Echtrot und das Benzopurpurin.

In der Gruppe der *Triphenylmethanfarbstoffe* habe ich eine Erscheinung beobachtet, die zwar schon bekannt war, aber nur vom qualitativen Standpunkt aus. Ich habe diese Farbstoffe in wäßriger Lösung bei einer Konzentration von $\frac{1}{10}$ Millimol pro Liter untersucht. Die Versuchsergebnisse stehen in der Tabelle III und ebenso im Diagramm. Die Farborte liegen entlang der Seite L_2 — L_3 des Filterdreiecks, der blauen Ecke näher.

Tabelle II. Azofarbstoffe.

Ordnungszahl	Farbstoff	Photometrische Ablesungen	Erregungen der Grund- empfindungen	Anteile der Erregungen	Koordinaten im Farbdreieck		Helligkeit I	Sättigung Σ	Farbton ϕ
					ξ	η			
9	Methylorange	l_1 0,938 l_2 0,004 l_3 0,004	r 60,16 g 26,67 b 0,62	α 0,6879 γ 0,3050 β 0,0071	0,1454	0,2641	80,18	0,9787	2,6956
10	Methylrot	l_1 0,761 l_2 0,002 l_3 0,003	r 48,69 g 21,51 b 0,50	α 0,6886 γ 0,3042 β 0,0071	0,1592	0,2634	64,95	0,9787	2,6964
11	Metanilgelb	l_1 0,973 l_2 0,013 l_3 0,008	r 62,89 g 28,55 b 1,23	α 0,6786 γ 0,3081 β 0,0132	0,1674	0,2668	84,33	0,9601	2,6929
12	Chrysoidin	l_1 0,873 l_2 0,011 l_3 0,017	r 56,44 g 25,56 b 2,43	α 0,6685 γ 0,3027 β 0,0288	0,1802	0,2621	75,67	0,9136	2,7002
13	Alizarin gelb G	l_1 0,947 l_2 0,093 l_3 0,005	r 65,91 g 35,82 b 1,38	α 0,6392 γ 0,3474 β 0,0134	0,1871	0,3008	92,81	0,9598	2,6520
14	β -Naphtholorange	l_1 0,953 l_2 0,003 l_3 0,003	r 60,99 g 26,99 b 0,48	α 0,6895 γ 0,3051 β 0,0054	0,1580	0,2642	81,24	0,9838	2,6954
15	Krocinorange	l_1 0,785 l_2 0,003 l_3 0,002	r 50,27 g 22,28 b 0,33	α 0,6897 γ 0,3057 β 0,0045	0,1574	0,2647	66,99	0,9864	2,6964

16	Orange G	λ_1 0,919 λ_2 0,069 λ_3 0,002	r 62,70 g 32,63 b 0,80	ρ 0,6522 γ 0,3394 β 0,0083	0,1780	0,2939	87,19	0,9750	2,8604
17	Echtröt A	λ_1 0,402 λ_2 0,003 λ_3 0,0026	r 25,84 g 11,55 b 0,31	ρ 0,6850 γ 0,3064 β 0,0082	0,1614	0,2653	34,51	0,9750	2,8942
18	Kongorot	λ_1 0,293 λ_2 0,003 λ_3 0,003	r 18,89 g 8,51 b 0,44	ρ 0,6785 γ 0,3057 β 0,0158	0,1687	0,2647	25,28	0,9526	2,6957
19	Benzopurpuria 4 B	λ_1 0,687 λ_2 0,003 λ_3 0,003	r 44,02 g 19,54 b 0,46	ρ 0,6876 γ 0,3052 β 0,0072	0,1598	0,2643	58,69	0,9784	2,6954

Die Erscheinung, auf die ich mich beziehe, ist folgende: Wenn man in das Molekül des Malachitgrüns (Tetramethyldiaminotriphenylmethan) eine neue Dimethylaminogruppe einführt, erhält man das Kristallviolett (Hexamethyltriaminotriphenylmethan).

Wenn aber eine der Aminogruppen in eine quaternäre Ammoniumgruppe umgewandelt wird, erhält man wieder einen grünen Farbstoff, das Methylgrün. Nun, die Farbe des Malachitgrüns ist das Blau von 4740 Å, genau komplementär der Farbe der Nitrophenole, die ich anfangs besprochen habe, also des Gelb von 5780 Å. Die Einführung der neuen Aminogruppe hat zur Folge, daß die Erregung der Grundempfindung Rot vergrößert und die Erregung der Grundempfindung Blau verkleinert wird, so daß der entstandene Stoff, das Kristallviolett, einen Purpurton erhält, der sich nicht im Sonnenspektrum findet und dem Grün von 5010 Å komplementär ist. Die Überführung einer der Aminogruppen in eine quaternäre Ammoniumgruppe vergrößert wieder die Erregung der Grundempfindung Blau, so daß die Farbe mehr oder weniger wieder zum Ausgangspunkt zurückkehrt. Die Farbe des Methylgrüns entspricht ungefähr der des Filters L_3 , die das Blau von 4550 Å ist.

Die Akridin- (Xanthen-) Farbstoffe habe ich in wäßriger Lösung bei einer Konzentration von $1/2$ Millimol pro Liter untersucht. Die Tabelle IV stellt die Ergebnissé dieser Messungen dar und das Diagramm zeigt die Farborte im Farbdreieck.

Tabelle III. Triphenylmethanfarbstoffe.

Ordnungszahl	Farbstoff	Photometrische Ablesungen	Erregungen der Grund- empfindungen	Anteile der Erregungen	Koordinaten im Farbdreieck		Helligkeit I	Sättigung Σ	Farbton Φ
					ξ	η			
20	Malachitgrün	I_1 0,090 I_2 0,064 I_3 0,346	r 6,24 g 7,00 b 47,40	ϱ 0,1029 γ 0,1154 β 0,7817	0,8394	0,0999	12,67	0,6913	1,0180
21	Brillantgrün	I_1 0,090 I_2 0,235 I_3 0,550	r 17,42 g 24,30 b 76,28	ϱ 0,1476 γ 0,2059 β 0,6464	0,7494	0,1783	37,56	0,5561	1,1030
22	Patentblau V	I_1 0,044 I_2 0,173 I_3 0,732	r 17,01 g 19,26 b 100,55	ϱ 0,1243 γ 0,1408 β 0,7349	0,8053	0,1219	33,97	0,6271	1,0101
23	Kristallviolett	I_1 0,165 I_2 0,047 I_3 0,077	r 13,70 g 9,40 b 10,79	ϱ 0,4044 γ 0,2773 β 0,3183	0,4570	0,2407	21,02	0,1687	0,2439
24	Methylviolett	I_1 0,077 I_2 0,124 I_3 0,541	r 15,18 g 15,10 b 74,29	ϱ 0,1452 γ 0,1444 β 0,7104	0,7826	0,1251	28,37	0,5668	0,9986

Tabelle IV.* Akridin-(Xanthen-) Farbstoffe.

Ordnungszahl	Farbstoff	Photometrische Ablesungen	Erregungen der Grund- empfindungen	Anteile der Erregungen	Koordinaten im Farbdreieck		Helligkeit I	Sättigung Σ	Farbton Ψ
					ξ	η			
25	Fluoreszein	I_1 0,915 P = 1,009 I_2 0,900 P = 1,111 I_3 0,093	r 130,21 g 139,45 b 20,45	ρ 0,4488 γ 0,4807 β 0,0705	0,3109	0,4163	263,31	0,7885	2,4798
26	Eosin G	I_1 0,935 P = 1,070 I_2 0,029 I_3 0,022	r 70,09 g 32,88 b 3,24	ρ 0,6599 γ 0,3096 β 0,0305	0,1853	0,2687	94,83	0,9085	2,6927
27	Eosin B	I_1 0,923 P = 1,083 I_2 0,028 I_3 0,037	r 70,95 g 33,76* b 5,27	ρ 0,6487 γ 0,3032 β 0,0482	0,1998	0,2626	95,95	0,8555	2,7019
28	Erythrosin	I_1 0,881 I_2 0,023 I_3 0,022	r 57,68 g 26,99 b 3,20	ρ 0,6564 γ 0,3072 β 0,0364	0,1900	0,2659	60,00	0,8908	2,6960

* Der Buchstabe P in der 3. Spalte bedeutet, daß das Licht auf der Seite des Prüflings abgeschwächt wurde.

Tabelle V. Phenazinfarbstoffe.

Ordnungszahl	Farbstoff	Photometrische Ablesungen	Erregungen der Grund- empfindungen	Anteile der Erregungen	Koordinaten im Farbdreieck		Helligkeit I	Sättigung Σ	Farbton ϕ
					ξ	η			
29	Neutralviolett	I_1 0,614 I_2 0,018 I_3 0,037	r 40,44 g 19,03 b 5,18	α 0,6255 γ 0,2940 β 0,0801	0,2271	0,2546	34,19	0,7593	2,7183
30	Neutralrot	I_1 0,291 I_2 0,018 I_3 0,031	r 19,79 g 9,98 b 4,35	α 0,5800 γ 0,2925 β 0,1275	0,2788	0,2533	28,39	0,6175	2,7328

Der Farbton des Fluorescein nähert sich dem der Nitrophenole. Der Ersatz von Wasserstoffatomen durch Halogene oder Nitrogruppen hat eine Erregungsminderung der Grundempfindung Grün zur Folge, so daß die Farben der entstandenen Stoffe sich denjenigen der Azofarbstoffe nähern. Die Art des Substituenten scheint keinen großen Einfluß auf die Farbe zu haben. Sie ist im Eosin G (Tetrabromfluorescein), im Eosin B (Dibromdinitrofluorescein) und im Erythrosin (Tetrajodfluorescein) praktisch dieselbe.

Schließlich habe ich als Vertreter der Phenazinfarbstoffe das Neutralviolett (Dimethyleurhodin) und das Neutral- oder Toluylenrot — dessen Methylderivat — studiert. Ich habe sie in wäßriger Lösung bei einer Konzentration von $\frac{1}{10}$ Millimol pro Liter geprüft. Die Messungsergebnisse finden sich in Tabelle V bzw. im Diagramm.

Diese Phenazinfarbstoffe sind zwei rote Farbstoffe mit einem Farbton von 6190 Å; es scheint, daß die Einführung der Methylgruppe in das Molekül keinen großen Einfluß auf die Farbe ausübt.

Wenn ich auf die Frage, mit der ich mich beschäftigt habe, abschließend eine Antwort allgemeinen Charakters zu geben trachte, möchte ich der Annahme Ausdruck geben, daß bei der rein physikalischen Erscheinung der Lichtabsorption durch organische Moleküle nicht eigentlich die chemische Natur der Substituenten interessiert, sondern vielmehr deren Lage im Molekül und eventuell ihre Masse. Demnach gäbe es nicht Hy-

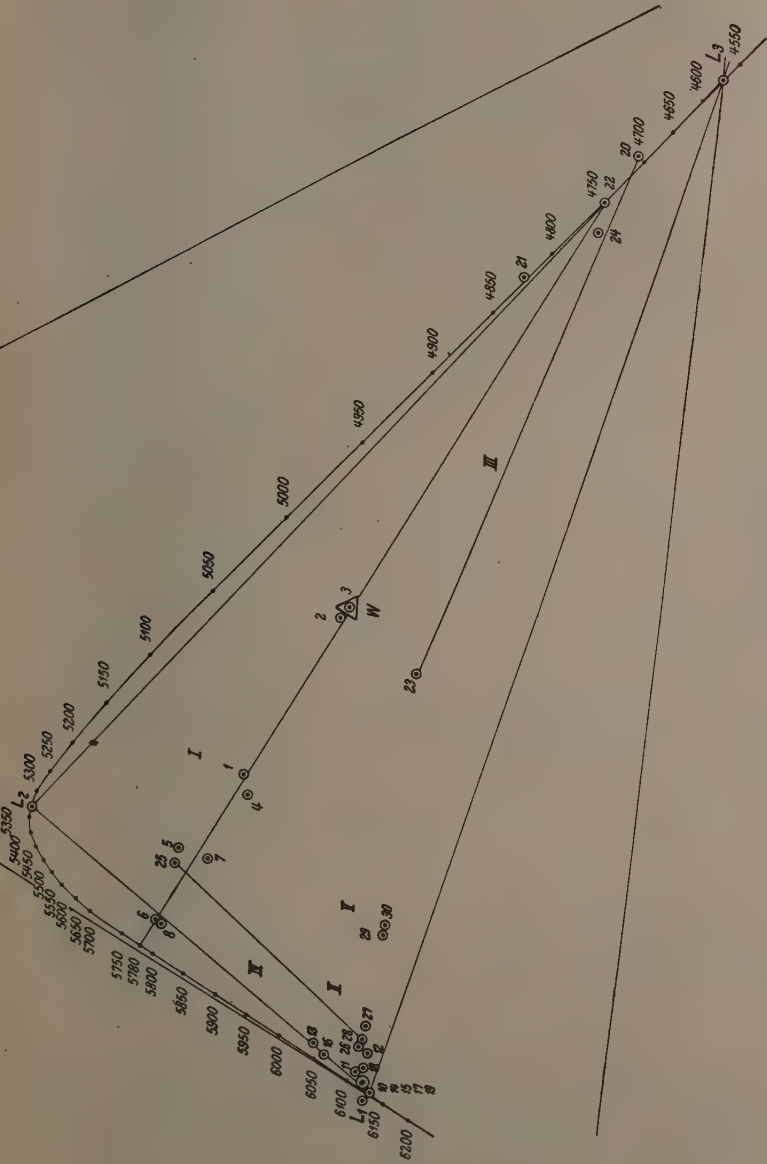


Abb. 1. Farbdreieck.

psochrome und Bathochrome im Sinne der Klassiker, sondern Stellungen im Molekül, wo die Einführung irgendwelcher Substituenten einen hypsochromen, bathochromen oder auxochromen Effekt zur Folge hätte. Dabei hätte man der letzteren Bezeichnung nicht die unbestimmte Bedeutung einer Farberhöhung zuzuteilen, sondern vielmehr die präzise Bedeutung einer Vergrößerung der Sättigung unter Beibehaltung des Farbtones.

So übt in der Reihe der Nitrophenole die Näherung der Nitrogruppe in der Richtung auf die Phenolgruppe einen auxochromen Effekt aus, dessen Maximum im 2,6-Dinitrophenol erreicht wird. Wenn aber die Anzahl der Substituenten über eine bestimmte Grenze hinausgeht, wird der Effekt aufgehoben, wie es bei der Pikrinsäure zu sehen ist.

Unter den Azofarbstoffen, die ich geprüft habe, ragen in hypsochromer Richtung das Metanilgelb und das Alizarin gelb G hervor, bei welchen der diazotierte Konstituent in m-Stellung steht. Geht der Substituent von der m- in die p-Stellung über, wobei Diphenylaminorange bzw. Alizarin gelb R entsteht, so tritt Farbvertiefung ein. Diese konnte ich nicht prüfen, aber ich glaube, sie sind röter. Ebenso überragt in hypsochromer Richtung das Orange G, worin der gekuppelte Konstituent die Säure G (β -Naphthol-6,8-Disulfonsäure) ist. Wenn die Säure G durch die Säure R (β -Naphthol-3,6-Disulfonsäure) ersetzt wird, entsteht das Ponceau 2 G, das ich auch nicht prüfen konnte. Aber ich glaube, es ist röter als das Orange G. Und wenn der gekuppelte Konstituent Chromotrop-säure (α,α -Dinaphthol-2,6-Disulfonsäure) ist, erhält man Farbstoffe, wie das Viktoriaviolett 4 BS, die ich ebenfalls nicht prüfen konnte.

In der Triphenylmethanreihe übt die Besetzung der p''-Stellung (wenn die p- und p'-Stellungen schon besetzt sind) einen hypsochromen Effekt aus, der aber aufgehoben wird, wenn die Masse des Substituenten bestimmte Grenzen überschreitet.

In der Akridin- (Xanthen-) Gruppe übt die Substitution in den 2,4,5,7-Stellungen durch welche Gruppe immer denselben bathochromen Effekt aus.

Die oben angeführten Beziehungen — zum erstenmal durch Dreifarbenanalyse abgeleitet — zeigen, daß man auf diesem Wege imstande ist, die vom theoretischen wie vom praktischen Standpunkt so interessante und wichtige Frage nach dem Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen einer Klärung näherzubringen.

Zusammenfassung.

Es wurde zum erstenmal versucht, die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen durch Dreifarbenanalyse aufzuklären. Die Messungen wurden mit dem Stufenphotometer von *Pulfrich* unter Anwendung einer Barytweißplatte als Normale ausgeführt.

Dabei wurden Farbton, Sättigung und Helligkeit bestimmt. Es wurden verschiedene Farbstoffe aus den Gruppen der Nitrophenole, der Azo-, der Triphenylmethan- der Akridin- (Xanthen-) und der Phenazinfarbstoffe untersucht. Die Hauptergebnisse waren folgende:

1. Die Nitrophenole stellen eine Reihe verschiedener Sättigungsgrade desselben Farbtones, nämlich des Gelb von 5780 Å dar. Wenn man der Bezeichnung „auxochrom“ die Bedeutung der Vergrößerung der Sättigung unter Beibehaltung des Farbtones verleiht, kann man sagen, daß die Wanderung der Nitrogruppe in Richtung auf die Phenolgruppe in der Reihe der Nitrophenole einen auxochromen Effekt ausübt, der aber aufgehoben wird, wenn die Anzahl der Substituenten eine gewisse Grenze überschreitet.

2. Es scheint im allgemeinen, daß bei der rein physikalischen Erscheinung der Lichtabsorption durch das organische Molekül nicht die chemische Natur der Substituenten die wichtige Rolle spielt, sondern ihre Lage im Molekül und eventuell auch ihre Masse. Es scheint, daß die Überführung eines Substituenten von der m- in die p-Stellung einen bathochromen Effekt ausübt.

3. In der Triphenylmethanreihe hat die Substitution der p''-Stellung (wenn die p- und p'-Stellung schon besetzt sind) einen hypsochromen Effekt zur Folge, der aber aufgehoben wird, wenn die Masse der Substituenten über bestimmte Proportionen hinausgeht.

4. In der Akridin- (Xanthen-) Reihe bewirkt die Substitution der 2,4,5,7-Stellungen durch welche Gruppe immer einen bathochromen Effekt.

Damit ist die Möglichkeit erwiesen, auf dem Wege der Dreifarbenanalyse die Frage des Zusammenhanges zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen einer Klärung näherzuführen.

Zur jodometrischen Sauerstoffbestimmung in Gasen.

Von

W. Leithe.

(Eingelangt am 11. Juni 1946.)

Zur genauen Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoff in Gasen werden bisher in der Regel nach *Lubberger-Wunsch*¹ bzw. *Lubberger-Broche*² 1 bis 3 l Gas 1 bis 1½ Std. mit Manganchlorür und einer alkalischen, Seignettesalz enthaltenden Kaliumjodidlösung geschüttelt, angesäuert und das in Freiheit gesetzte Jod mit n/10 Na₂S₂O₃-Lösung titriert.

Den einen Nachteil dieses Verfahrens, die lange Schüttelzeit, hat *Lubberger* ursprünglich³ durch Verminderung des Gasvolumens und Schütteln in einer Buntebürette (10 Minuten) zu vermeiden gesucht. Doch sind Zweifel aufgetreten,⁴ ob unter diesen Bedingungen die O₂-Absorption vollständig ist. Später⁵ haben *Seebaum* und *Hartmann* die Arbeitsweise bei geringeren Ansprüchen an die Genauigkeit (Fehler bis zu 0,05 Einheiten der O₂-Prozente) wieder aufgenommen.

Der zweite Übelstand, der Bedarf an Kaliumjodid, konnte zwar bei einer neuen oxydimetrischen Arbeitsweise des Verfassers⁶ vermieden werden. Diese hat aber gegenüber dem jodometrischen Verfahren noch einige Nachteile: die Ausschüttelung des Sauerstoffs erfolgt mit einem heterogenen Absorptionsmittel (einer alkalischen Suspension von Eisen-2-Hydroxyd) und ist trotz des zugesetzten Schaummittels noch merklich langsamer als bei der homogenen Lösung des Mangan-2-Hydroxydes in Tartrat. Ferner können beim oxydimetrischen Verfahren als Differenztitration die Reagenzien nur in beschränktem Überschuß vorgelegt werden.

¹ *Bunte-Schneider*, Zum Gaskursus, S. 180. München. 1929.

² *Brennstoff-Chem.* 15, 272 (1934).

³ *J. Gasbel.* 41, 695 (1898).

⁴ *Funk*, Gas- u. Wasserfach 71, 443 (1926).

⁵ *Brennstoff-Chem.* 16, 324 (1936).

⁶ *Angew.-Chem.* 56, 235 (1943); *Die Chemie* 57, 74 (1944).

Das steigende Bedürfnis der Gastechnik, kleine (bis etwa 1%) Sauerstoffmengen möglichst rasch und genau zu bestimmen, bot den Anlaß, das jodometrische Schnellverfahren einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen mit dem Ziel, den Jodbedarf soweit wie möglich einzuschränken, den Zeitaufwand zu vermindern und die Genauigkeit und Empfindlichkeit zu steigern.

Es hat sich hierbei gezeigt, daß bei Verarbeitung kleinerer Gasmengen (zirka 120 ccm in der Buntebürette), und wenn nur mit Sauerstoffmengen bis etwa 0,5 Vol.-% zu rechnen ist, der Jodbedarf auf etwa 0,06 g je Bestimmung vermindert werden kann. Bei O₂-Gehalten von etwa 1% tritt beim Ansäuern zwar eine Ausscheidung von elementarem Jod ein, doch läßt sich die Mischung ohne weiteres richtig titrieren. Bei noch höheren O₂-Gehalten muß dann allerdings mehr Jodkalium zugesetzt werden.

Zur Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme erwiesen sich auch im vorliegenden Falle der Zusatz des Schaummittels Nekal sowie die Erhöhung des Volumens der Absorptionslösungen als wirksam. Die Reaktion erreicht nach 2 Minuten langem kräftigem Schütteln etwa 95% der Theorie und ist nach 5 Minuten beendet. Längeres Schütteln hat keine weitere Erhöhung der Sauerstoffaufnahme zur Folge.

Zur Erhöhung der Genauigkeit trägt neben der vollständigen Absorption des Sauerstoffs insbesondere die früher beschriebene Erfassung des Sauerstoffgehaltes der Reagenzien durch eine einfache Blindtitration⁶ sowie die Vermeidung jeglicher Sperrflüssigkeiten bei. In der normalen Buntebürette können so die Meßfehler auf etwa 0,005 bis 0,01 Einheiten der O₂-Prozente begrenzt werden.

Will man ganz niedrige Sauerstoffgehalte (0,001 bis 0,01 Vol.-%) noch erfassen, so kann eine 500 ccm fassende, etwa 1 m lange Buntebürette mit der Gasprobe gefüllt und auf sonst gleiche Weise verarbeitet werden. Ein Titrationsfehler von 0,1 ccm n/100 Na₂S₂O₃-Lösung entspricht dann einem Fehler von etwa $\pm 0,001$ Einheiten der O₂-Prozente.

Im einzelnen hat sich folgende Arbeitsweise ergeben:

Man füllt eine trockene Buntebürette von bekanntem Gasvolumen (etwa 120 ccm) ohne Verwendung von Sperrwasser im strömenden Gas mit der Gasprobe bis zu einem geringen Überdruck und entläßt diesen durch die mit etwas Wasser versehene Vase ins Freie, ohne Wasser oder Luft ins Büretteninnere eintreten zu lassen. Man gießt das Wasser aus der Vase aus und beschickt diese mit 1 ccm einer 1%igen wässerigen Lösung des bekannten Schaum- und Netzmittels Nekal BX. Die Lösung wird mit einem auf die Vase aufgesetzten durchbohrten Gummistopfen samt Schlauchansatz in die Bürette geblasen, ohne Luft eintreten zu lassen. Auf gleiche Weise werden 18 ccm der Lösung I eingeführt, wobei man den Überdruck des Gases portionenweise ins Freie treten läßt.

Sodann wird die Vase mit Wasser gespült, das Spülwasser verworfen und nun 6 ccm der Lösung II eingedrückt, wobei man zum Schluß den Gasüberdruck vollständig austreten läßt. Das Gasvolumen entspricht dann dem Büretteninhalt weniger 25 ccm für die eingeführten Lösungen.

Die so beschickte Bürette wird 5 Minuten kräftig in der Längsrichtung geschüttelt, wobei die Flüssigkeit unter starker Schaumbildung an die Bürettenenden anprallen muß (zirka 2 bis 3 Stöße in der Sekunde). Sodann bringt man 5 ccm 50%iger Schwefelsäure in die Bürette ein, mischt, läßt die Flüssigkeit in einen kleinen Titrierkolben ab und spült zweimal mit je 10 ccm Wasser nach. Hierauf titriert man mit $n/100$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung auf schwach gelblich, setzt 1 ccm 1%iger Stärkelösung zu und titriert vorsichtig bis auf farblos. Die Titration muß sofort nach dem Ansäuern und Abfüllen der Lösung aus der Bürette erfolgen.

Zur Bestimmung des in den Reagenzien gelösten Sauerstoffes führt man in den trockenen 100-ccm-Erlenmeyerkolben 1 ccm Nekkallösung und 6 ccm der Lösung II ein, leitet einen kräftigen, zur Verdrängung der Luft ausreichenden Strom eines möglichst sauerstoffarmen (unter etwa 0,2% O_2) Gases (Wasserstoff oder Stickstoff) darüber, ohne das Einleitungsrohr in die Lösung eintauchen zu lassen, setzt bei anhaltendem Gasstrom 18 ccm Lösung I zu, mischt vorsichtig ohne stärkeres Schütteln und setzt nach zirka 10 Sekunden 5 ccm 50%iger Schwefelsäure zu. Erst jetzt wird der Gasstrom abgestellt und die Lösung sofort wie oben mit $n/100$ -Thiosulfatlösung titriert. Der Blindwert braucht nur von Zeit zu Zeit bestimmt zu werden. Auch der Titer der $n/100$ -Thiosulfatlösung ist gelegentlich mit Kaliumbromat oder Kaliumbichromat nachzuprüfen.

1 ccm $n/100$ -Thiosulfatlösung entspricht 0,056 ccm O_2 (0° C, 760 mm).

$$\text{Vol.-% Sauerstoff} = \frac{\text{ccm } n/100 \text{ Lösung Hauptvers.} - \text{ccm Blindwert}}{\text{ccm Gasvolumen (0°, 760 mm)} - 25} \cdot 5,6.$$

Enthält die Gasprobe merkliche Mengen Kohlensäure, so wird diese von Lösung I absorbiert und es tritt dementsprechend weniger Gas ins Freie. Die in der gefüllten Bürette vorhandenen Kubikzentimeter CO_2 sind demnach dem Volumen des Gases hinzuzuzählen. Das Gas kann bis zu 50% CO_2 enthalten, ohne daß die O_2 -Absorption gestört würde. Ein Gehalt an Gasen, die ihrerseits Jod verbrauchen (SO_2 , H_2S) ist auf ein die Bestimmung nicht mehr störendes Maß herabzudrücken.

Herstellung der Lösung I: 35 g Ätznatron, 115 g Seignettesalz und 3,5 g Kaliumjodid auf 1 l auffüllen.

Lösung II: 100 g krist. Mangan-2-chlorid werden zu 1 l in dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird mit einigen Tropfen konz. Salzsäure angesäuert.

Analysenbeispiele.1. Vergleich mit dem Verfahren nach *Lubberger-Wunsch-Brosche*:

Gereinigtes Wassergas, nach *Lubberger-W.-B.* gef. 0,136 Vol.-% O₂,
 nach Abzug des O₂-Gehaltes der Reagenzien..... 0,123 „ „ „
 nach vorliegendem Verfahren..... 0,121; 0,120; 0,118; 0,119.

2. Mischungen aus reinem Wasserstoff und Luft:

berechnet	0,13	0,35	0,43	0,72	1,22	Vol.-% O ₂ ,
gef.	0,14	0,34	0,42	0,72	1,23	„ „ .

Zur Bestimmung von Bleitetraäthyl in Kraftstoffen.

Von

W. Leithe.

(Eingelangt am 11. Juni 1946.)

Im vorliegenden wird eine neue Arbeitsvorschrift zur maßanalytischen Bestimmung von Bleitetraäthyl in Kraftstoffen angegeben, bei deren Ausarbeitung ein geringer Zeit- und Reagenzienaufwand bei möglichst großer Genauigkeit, sowie Anwendbarkeit auf olefinreiche Benzine angestrebt wurde.

Die Isolierung des Bleies als Bleichromat wurde aus grundsätzlich bekannten Verfahren (Arbeitsvorschriften der Ethyl-Gesellschaft) übernommen. Statt aber, wie bisher üblich, das Bleichromat zu wägen, wurden Versuche angestellt, dieses maßanalytisch zu bestimmen. Die Titration mit $n/100$ - FeSO_4 -Lösung ließ sich nun unter geeigneten Versuchsbedingungen mit einer derartigen Schärfe durchführen, daß ohne Einbuße an Genauigkeit die Ausgangsmenge der Benzinprobe von 100 auf 10 ccm herabgesetzt werden konnte, wodurch erheblich an Zeit und Reagenzien gespart wird. Eine Bestimmung dauert nunmehr etwa 20 Minuten.

Ausführung der Bestimmung.

In einen 50-ccm-Scheidetrichter werden 10 ccm Wasser und 10 ccm eines olefinfreien Testbenzins sowie 2 bis 3 ccm Brom eingetragen. Bei olefinarmen Proben genügen 0,5 bis 1 ccm Brom. Man fügt nun unter Schütteln und Kühlen unter der Wasserleitung die Benzinprobe aus einer 10-ccm-Pipette in dünnem Strahl im Verlauf von etwa 1 Minute zu. Es schadet nicht, wenn die Mischung gegen Schluß etwas warm wird. Ist das Benzin zum Schluß nur mehr schwach gefärbt, so fügt man noch etwas Brom bis zur bleibenden deutlichen Rotfärbung zu. Man schüttelt kräftig, läßt die wäßrige Schicht klar und ohne Verluste in einen 100-ccm-Erlenmeyerkolben ab und schüttelt die Benzinschicht noch zweimal mit je 10 ccm Wasser aus. Die vereinigten wäßrigen, durch überschüssiges Brom gelb gefärbten Auszüge werden nun etwa 2 Minuten gekocht,

bis die Lösung farblos geworden und die Hauptmenge der stark riechenden wasserlöslichen Bromierungsprodukte vertrieben ist. Man versetzt tropfenweise mit starker Ammoniaklösung, bis eine bleibende Trübung entsteht, und bringt diese durch Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zum Verschwinden. Man erhitzt nochmals zum Sieden und setzt tropfenweise etwa 10 ccm einer 10%igen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung zu, kocht noch etwa 1 Minute und kühlt unter der Wasserleitung unter Schütteln ab. Der Niederschlag kann sofort in einem Glasfiliertiegel G 4 abgesaugt werden, wobei man das Kölbchen zweimal mit wenig Wasser nachwäscht.

Hierauf setzt man eine kleine saubere Saugflasche von 100 ccm unter den Tiegel. Man erwärmt nun in dem ursprünglichen Fällungskölbchen 5 ccm einer 20%igen Kalilauge, wobei etwa noch anhaftende Spuren Bleichromat in Lösung gehen, und gießt die warme Lösung auf den Niederschlag im Tiegel, ohne zunächst zu saugen. Man benetzt nun die an den Tiegelwandungen haftenden Bleichromat-Teilchen mit der Lauge und schwenkt etwas um. Der Niederschlag geht hierbei rasch in Lösung. Man saugt nun ab, spült nochmals mit 2 ccm Lauge und zweimal 5 ccm Wasser nach. Die klare Lösung wird nach Abnahme des Tiegels mit 4 ccm starker (70- bis 80%iger) Phosphorsäure versetzt. Man fügt zu der klaren orangegelben Lösung 2 Tropfen einer 0,4%igen Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure zu, worauf zunächst nur eine undeutliche Blaufärbung auftritt. Man setzt nun aus einer genauen Bürette $n/100$ - $FeSO_4$ -Lösung zu, wobei sich die Blaufärbung zunächst wesentlich vertieft. Beim Äquivalenzpunkt tritt plötzlich (auf 1 Tropfen scharf!) Farbumschlag nach Hellgrün auf. Hat man übertitriert, so kann der Überschuß durch tropfenweisen Zusatz einer $n/100$ - $KMnO_4$ -Lösung zurückgenommen werden.

1 ccm $n/100$ - $FeSO_4$ -Lösung entspricht 0,00651 Vol.-% Bleitetraäthyl (in 100 ccm Benzin).

Herstellung der $n/100$ - $FeSO_4$ -Lösung: 2,8 g reines $FeSO_4 \cdot 7 aq$ werden in etwa 20 ccm Wasser unter Zusatz von etwa 5 ccm 10%iger Schwefelsäure gelöst und zum Liter aufgefüllt. Die Titerstellung erfolgt am besten mit $n/100$ - $K_2Cr_2O_7$ -Lösung, von der man 10 ccm abpipettiert, mit 3 ccm Phosphorsäure und 2 Tropfen Diphenylaminlösung versetzt und mit der $n/100$ - $FeSO_4$ -Lösung auf Blaugrün titriert. Der Titer der $FeSO_4$ -Lösung muß nach einigen Tagen nachgestellt werden.

Die nach dem beschriebenen Verfahren erzielten Ergebnisse weichen nur innerhalb 1% des Endwertes (d. s. etwa 0,0005 bis 0,001 Vol.-% Bleitetraäthyl in Benzin) voneinander ab. Die gleiche Übereinstimmung wurde beim Vergleich mit dem bisher üblichen gewichtsanalytischen Verfahren in 100 ccm Benzin erzielt.

Ein oxydimetrisches Schnellverfahren zur Nitratbestimmung.

Von

W. Leithe.

(Eingelangt am 11. Juni 1946.)

Zur oxydimetrischen Nitratbestimmung lag bisher ein altes Verfahren von *Pelouze* und *Fresenius* vor, nach welchem die Probe mit gewogenen Mengen Eisen-2-chlorid (aus Blumendraht) oder FeSO_4 in stark salzsaurer Lösung im Kohlendioxyd-Strom längere Zeit erhitzt und hierauf das unveränderte Fe-2-Ion mit KMnO_4 zurücktitriert wird. Wegen der langen Erhitzungsdauer und der Notwendigkeit, im CO_2 -Strom arbeiten zu müssen, dürfte das Verfahren wohl nur selten angewendet werden.

Eigene Versuche haben nun ergeben, daß die Umsetzung von FeSO_4 mit Salpetersäure zu Fe-3-Ion in schwefelsaurer Lösung schon nach 3 Minuten langem Kochen im offenen Erlenmeyerkolben beendet ist, wenn man sie in einem eng begrenzten Konzentrationsbereich von etwa 65 g H_2SO_4 in 100 ccm der Mischung ausführt. Hierzu wird das Eisen-2-Sulfat als n/5-Lösung in 50%iger Schwefelsäure sowie außerdem noch das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure und wäßriger Probenlösung angewandt.

Zur Rücktitration des unveränderten Fe-2-Ions hat sich an Stelle von Permanganat eine n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung mit Ferroin als Redox-Indikator besonders bewährt, da diese beständiger, gegen organische Verunreinigungen weniger empfindlich und im Farbumschlag besonders scharf ist.

In dieser Form stellt die neue Arbeitsweise, nach welcher eine Bestimmung in wenigen Minuten erledigt ist, zweifellos das rascheste Nitratbestimmungsverfahren vor, steht aber dabei an Schärfe den genauesten bisherigen Methoden nicht nach. Parallelbestimmungen an verschiedenen Nitratproben stimmten innerhalb 0,1 Einheiten, Vergleichsanalysen mit dem *Arndschen* Verfahren innerhalb 0,1 bis höchstens 0,2 Einheiten der Nitratstickstoff-Prozente überein. An Fremdstoffen

stören nicht: Ammonsalze, Chloride, Fe-3-Ion, wohl aber Nitrite und sonstige, Fe-2-Ion bzw. die Rücktitration beeinflussende Substanzen.

Besonders vorteilhaft kann das neue Verfahren auch zur raschen und genauen Bestimmung kleiner Nitratmengen (0,03 bis 3 mg NO_3) z. B. in Wässern dienen, indem mit n/50- FeSO_4 bzw. n/100- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung gearbeitet wird. Da bei so kleinen Mengen der Einfluß des Luftsauerstoffs bereits merklich wird, empfiehlt es sich, vor der Probenlösung eine Messerspitze Natrium- oder Kaliumbicarbonat zur Verdrängung der Luft zuzusetzen. Im übrigen kann auf die gleiche einfache Weise wie mit größeren Substanzmengen gearbeitet werden.

Arbeitsweise für größere Probenmengen.

Man löst 1 g der Nitratprobe im 500-ccm-Meßkolben, füllt auf und pipettiert 25 ccm in einen 200- bis 300-Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas ab. Man pipettiert genau 25 ccm der unten beschriebenen Eisen-2-Sulfatlösung zu, fügt ferner 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure und drei kleine Tonscherben zu, erhitzt offen am Drahtnetz zum Sieden und läßt 3 Minuten gelinde kochen. Die anfangs dunkel-braunviolette Lösung wird hierbei hellgelb. Man kühlt unter der Wasserleitung etwas ab, setzt 3 bis 5 ccm 70 bis 80%-ige Phosphorsäure und 50 ccm Wasser zu und kühlt erneut unter der Wasserleitung auf lauwarm ab. Sodann setzt man 2 Tropfen Ferroinlösung (Merck, 1/40 molar) zu und titriert mit n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung bis zum Farbumschlag von Braun auf Blaugrün. Steht Ferroin nicht zur Verfügung, so kann, wenn auch nicht so scharf, statt mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung mit n/10- KMnO_4 -Lösung ohne Indikator titriert werden, bis eine schwache Rosafärbung einige Sekunden bestehen bleibt.

Zur Blindwertbestimmung wird auf völlig gleiche Weise verfahren, statt der 25 ccm Probenlösung werden 25 ccm Wasser zugesetzt.

Herstellung der FeSO_4 -Lösung: 55 g reinstes $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ werden in 100 ccm Wasser, das mit einigen Tropfen 50%iger Schwefelsäure angesäuert ist, vollständig gelöst und mit einer Schwefelsäure von 50 Gew.-% ($d = 1,40$) zum Liter aufgefüllt. Die Lösung soll etwas schwächer als n/5 sein.

1 ccm n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung (Blindwert minus Hauptversuch) = 2,834 mg NaNO_3 bzw. 2,067 mg NO_3 bzw. 0,467 mg N.

Arbeitsweise für kleine Mengen (0,03 — 3 mg NO_3).

In einen 100 ccm-Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas werden genau 5 ccm n/50- FeSO_4 -Lösung (5,5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ccm Wasser lösen und mit 50%iger Schwefelsäure auf 1 l auffüllen) einpipettiert und

5 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt. Zur Verdrängung der Luft wird eine kleine Messerspitze (ungefähr 0,2 g) Natrium- oder Kaliumbicarbonat eingetragen und hierauf sofort die in 5 ccm Wasser gelöste Probe (bis 1,5 mg NO_3 enthaltend) zugesetzt und gemischt. Man siedet 3 Minuten gelinde (3 kleine Siedesteine!), setzt 1 ccm Phosphorsäure und 5 ccm Wasser zu, kühlt ab und titriert mit 2 Tropfen der zehnfach verdünnten Merckschen Ferroinlösung und $n/100\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung. Der Farbumschlag ist auch hier auf 1 bis 2 Tropfen scharf zu erkennen.

Als Mengenverhältnis können auch je 10 ccm Ferrosulfatlösung, Schwefelsäure und Probenlösung angewendet werden. Man setzt dann 3 Tropfen der zehnfach verdünnten Ferroinlösung zu.

Die mikroanalytische Bestimmung von C-Methyl- und Acetylgruppen.

Von

E. Wiesenberger.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. August 1946)

Zur mikroanalytischen Bestimmung von C-ständigen Methylgruppen haben *R. Kuhn* und *H. Roth*¹ im Jahre 1933 eine Apparatur beschrieben, die auch zur Bestimmung von verseifbaren Acetylgruppen verwandt wurde. Meine Bemühungen mit diesem Apparat, zu guten, übereinstimmenden Ergebnissen zu gelangen, waren nicht befriedigend. In einer früheren Arbeit² habe ich bereits auf diese Mißerfolge hingewiesen. Bei weiteren Versuchen, die hauptsächlich zur Erzielung exakter Werte des Chromsäureoxydationsverfahrens dienten, konnte ich die damals festgestellten Beobachtungen bestätigen. Die allzu leicht auftretende Schwefelsäure im Destillat ließ einen Mangel im Destillationsvorgang erkennen, der ohne Abänderung der Apparatur nicht zu beseitigen war. Besonders deutlich kam dieser Übelstand zum Ausdruck, wenn ohne acetylhaltige Substanz, sonst aber unter den gleichen Bedingungen, destilliert wurde. Die so erhaltenen Destillate wiesen stets einen Natronlaugeverbrauch auf, der immerhin so groß war, daß er das Ergebnis stark beeinflussen mußte. Eine Berücksichtigung des stets auftretenden „Blindwertes“ bei der Berechnung des Acetylgehaltes war unmöglich, weil die Größe desselben nicht reproduzierbar war. Meine Bestrebungen richteten sich zunächst darauf, den Blindwert auf ein erträgliches Maß herabzudrücken und Versuchsbedingungen zu schaffen, die seine Reproduzierbarkeit stets ermöglichten. Eine vollständige Beseitigung des Blindwertes war wohl nicht zu erwarten. Ich beschränkte mich daher auf die möglichst weitgehende Ausschaltung aller Fehlerquellen, die für das Zustandekommen von Blindwerten Anlaß boten.

¹ *R. Kuhn* u. *H. Roth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933); *F. Pregl* u. *H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 235. 1935.

² *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **30**, 241 (1942).

In erster Linie mußte von der Destillationsvorrichtung verlangt werden, daß sie unter allen Umständen ein schwefelsäure- bzw. chromsäurefreies Destillat lieferte. Dies wurde sehr einfach dadurch erreicht, daß das entweichende Dampfgemisch in geeigneter Weise verflüssigt und das gebildete Kondensat durch den nachströmenden Dampf wieder verdampft wurde. Bei der Beschreibung der Apparatur (S. 53) ist die Wirkungsweise dieses Vorganges ersichtlich. Eine einmalige Kondensation des Dampfes genügt bereits, um ein schwefelsäurefreies Destillat zu erhalten. Läßt man nun diesen Vorgang noch ein zweites Mal wiederholen, so hat man die absolute Gewähr, daß das Destillat frei ist von allen im Destillationskölbchen befindlichen schwerflüchtigen Säuren. Es läßt sich daher ohne weiteres die Phosphorsäure an Stelle der Schwefelsäure verwenden, um die immerhin mögliche Bildung von Schwefeldioxyd zu verhindern. Selbst bei wiederholten Destillationen von verdünnter Phosphorsäure konnten nicht einmal Spuren dieser Säure im Destillat nachgewiesen werden. Damit wurde gezeigt, daß die Phosphorsäure bei den Feststellungen von *H. Lieb* und *H. Roth*³ nicht durch eine Wasserdampflichkeit in die Vorlage gelangte, sondern infolge einer unzureichenden Destillationsvorrichtung mechanisch mitgerissen wurde. Damit wäre nun die Hauptfehlerquelle für das Zustandekommen von Blindwerten beseitigt. Bezüglich der Reagenzien wird man bestrebt sein müssen, nur jene anzuwenden, die für die Bestimmung unbedingt erforderlich sind. So hat sich gezeigt, daß für das Chromsäure-Oxydationsverfahren keine weiteren Reagenzien nötig sind, als das Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch selbst. Die Reduktion der Chromsäure, die Neutralisation mit Natronlauge und das darauffolgende Ansäuern mit Phosphorsäure ist nicht erforderlich. Die Chromsäure ist in der verwendeten Lösung nicht flüchtig und gelangt ebensowenig in die Vorlage wie die Schwefelsäure. Durch das Fortfallen der angeführten Reagenzien und der damit verbundenen Manipulationen ist das Chromsäureverfahren mit dem neuen Apparat ebenso einfach durchführbar wie eine gewöhnliche Verseifungssacetyl-Bestimmung in saurer Lösung.

Für die Reproduzierbarkeit des Blindwertes ist ferner wichtig, daß die verwendeten Reagenslösungen und die zur Destillation erforderliche Wassermenge stets abgemessen werden.

Zur Titration der Destillate wurde Phenolphthalein als Indikator beibehalten, da er nach meinen Erfahrungen von anderen, bisher vorgeschlagenen, am deutlichsten den Umschlagspunkt anzeigt. Die Tatsache, daß Phenolphthalein unter den angewandten Titrationsbedingungen einen Leerwert⁴ aufweist, spielt hier keine Rolle, da er ja in dem

³ *F. Pregl* u. *H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 237. 1935.

⁴ *F. v. Viditz*, Mikrochimica Acta 1, 326 (1937).

ermittelten Blindwert mitenthalten ist und rechnerisch berücksichtigt wird. Voraussetzung ist nur, daß immer gleich viele und gleich große Tröpfchen der Phenolphthaleinlösung bei jeder Titration verwendet werden.

Unter Berücksichtigung aller hier angeführten Maßnahmen gelingt es leicht, stets gleichbleibende Blindwerte zu erhalten, die bei der Ermittlung des Ergebnisses in Rechnung gestellt werden können.

Die Apparatur.

Wie aus der Abb. 1 ersichtlich, setzt sich die Apparatur aus drei Hauptteilen, dem Destillationskölbchen *DK*, dem Destillationseinsatz *E* und dem Kühler *K*, zusammen. Sämtliche Teile sind aus Jenaer Geräteglas geblasen und mit Normalschliffen ausgestattet, so daß ihre zweckmäßige Aneinanderschaltung möglich ist.

Das langhalsige Kölbchen *DK* dient zur Aufnahme der Substanz und wird zur Verseifung bzw. Oxydation derselben nach Anordnung *A* an den Schliff *1* des Kühlers *K* angeschlossen. Zur Destillation der Essigsäure wird das Kölbchen *DK* mit dem Schliff *1* des Destillationseinsatzes *E* verbunden und dieser stellt über den Schliff *2* die Verbindung mit dem Kühler *K* her.

Abweichend von der *Kuhn-Rothschen* Apparatur wurde das Kölbchen *1* weder mit einem Gaseinleitungsrohr noch mit einem Gasentbindungsrohr versehen. Auf das Durchleiten eines Gasstromes kann ohne weiteres verzichtet werden. Man erreicht dadurch eine wesentliche Vereinfachung des Verseifungskölbchens. Der Destillationseinsatz *E* übernimmt einerseits die Weiterführung des Dampfes und ermöglicht andererseits durch den Schlifftrichter *3* die Zugabe des nötigen Wassers. Außerdem wird hier durch eine äußerst einfache Maßnahme die Abscheidung der Schwefelsäure (Chromsäure, Phosphorsäure) erreicht, indem der Dampf gezwungen wird, den Weg aus dem Kölbchen über die Zwischengefäße *4* und *5* zu nehmen.

In diesen Gefäßen wird lediglich eine Kondensation des Dampfes bewirkt, der aus englumigen Einleitungsröhrchen ($\varnothing$ der Austrittsöffnung etwa 0,5 mm) gegen die Gefäßwandung ausströmt. Der nachfolgende Dampf verflüchtigt diese Kondensate wieder, wobei jedoch die mitgerissenen schwerflüchtigen Säureanteile zurückbleiben, während die Essigsäure in den Kühler abdestilliert. Das Gefäß *5* ist eine reine Sicherheitsmaßnahme und ist für die Erzielung des Trenneffektes eigentlich nicht mehr nötig. *7* dient zum Auffangen von Kondenswasser, ist aber nicht unbedingt nötig. Das am Ende des Kühlerrohres angeschmolzene Glasstäbchen *6* bewirkt ein regelmäßiges Abfließen des Destillates. Weitere Einzelheiten, sofern sie von Belang sind, werden an passender Stelle noch erwähnt werden.

Die Ausführung der Bestimmung.

Der Anlaß zur Durchführung dieser Arbeit war, wie bereits erwähnt, die Ausarbeitung einer Apparatur, die eine exakte Anwendung des Chromsäure-Oxydationsverfahrens nach *R. Kuhn* und *F. L'Orsa*⁵ auf mikroanalytischem Wege ermöglichen sollte.

Nach der gelungenen Beseitigung von Schwierigkeiten, unter denen die Mikroacetylbestimmung von *R. Kuhn* und *H. Roth* zu leiden hatte, ergab sich eine Arbeitsweise, die im Prinzip der soeben erwähnten Methode ähnlich war. Sie unterschied sich im wesentlichen darin, daß

1. das Durchleiten eines Gasstromes wegfiel,
2. die Essigsäure in einem einzigen Destillat von 30 bis 35 ccm abdestilliert und titriert werden konnte und
3. die Bestimmung konstant bleibender Blindwerte möglich wurde, die im Ergebnis berücksichtigt werden konnten.

Die nun sehr einfach gewordene Bestimmung von C-Methylgruppen ließ die Anwendung der Apparatur für die Bestimmung von Acetylgruppen durch Verseifung für geboten erscheinen.

Im folgenden sollen nun alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Methoden beschrieben werden.

I. Das Chromsäure-Oxydationsverfahren.

In das gereinigte und getrocknete Kölbchen *DK* wird mit einem langstieligen Wägeröhrchen die Substanz so eingeführt, daß die Hauptmenge am untersten Punkt des Kölbchens zu liegen kommt. Dazu gibt man einen Platintetraeder, der beim nachfolgenden Erhitzen ein gleichmäßiges Sieden der Lösung sicherstellt. Nun läßt man aus einer Pipette ein Gemisch von 4 Teilen 4n-Chromsäure⁶ und 1 Teil konz. Schwefelsäure ($d = 1,84$) so zufließen, daß der bauchige Teil des Kölbchens rundherum benetzt wird. Für Einwaagen von 3 bis 10 mg genügen 2 ccm, für 10 bis 50 mg Substanz sind 4 ccm dieser Mischung erforderlich. Danach wird das Kölbchen an den bereits senkrecht eingespannten Kühler *K* (Abb. 1, *A*) angeschlossen. Zu diesem Zweck nähert man die Schliffflächen des Kühlers und Kölbchens weitestgehend, benetzt mit einigen Tropfen dest. Wassers und schließt schnell den Schliff. Das Kölbchen wird dann mit einer Feder, die man an den Haken desselben befestigt und über das Wasserzuführungsrohr des Kühlers legt, gesichert.

Das Erhitzen unter Rückflußkühlung erfolgt stets mit Hilfe eines Heizbades, wozu sich Phosphorsäure ($d = 1,710$) sehr gut bewährte. Das Kölbchen wird zu diesem Zweck nur so weit in die Heizflüssigkeit

⁵ *R. Kuhn* u. *F. L'Orsa*, *Z. angew. Chem.* **44**, 847 (1931).

⁶ Die von *R. Kuhn* und *H. Roth* vorgeschlagene 5 n-Chromsäure kann ohne weiteres durch eine 4 n-Säure ersetzt werden.

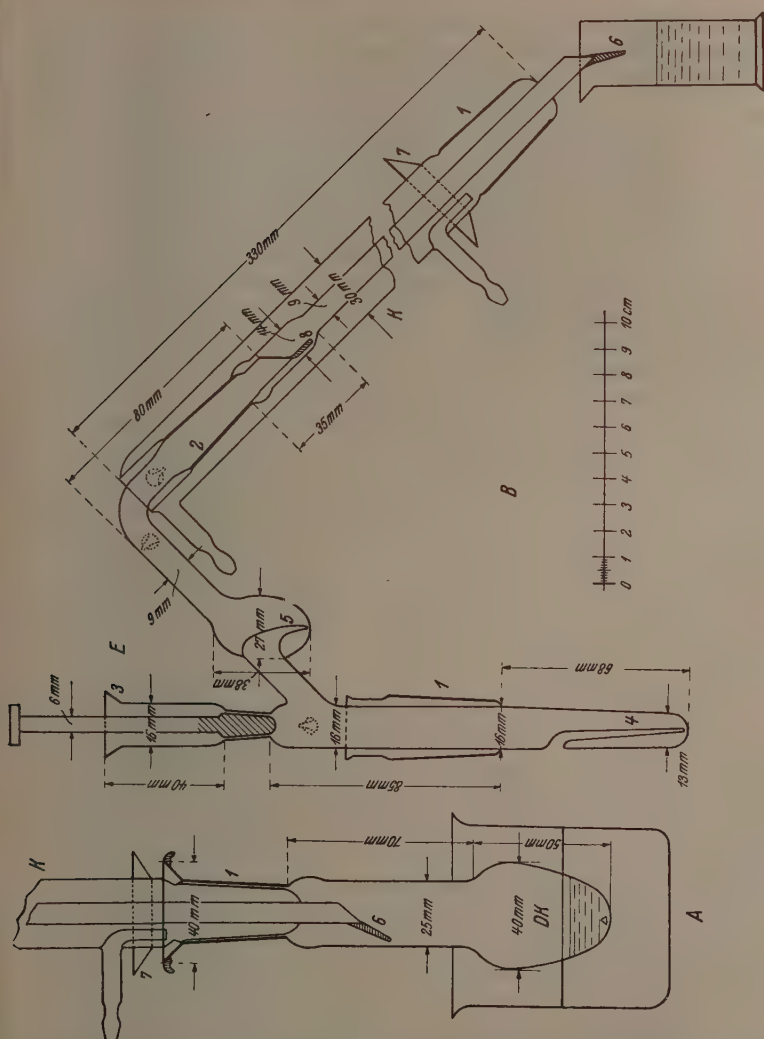


Abb. 1.

eingesenkt, daß die beiden Flüssigkeitsspiegel in einer Ebene liegen. Jetzt wird angeheizt und das Bad auf eine Temperatur von 165 bis 170° C gebracht, bei der nun für gewöhnlich 1 bis 1½ Stunden erhitzt wird. Die Erhitzungsdauer läßt sich nicht einheitlich festlegen, weil sie stets von der Art der Substanz abhängt. Mitunter kann die Oxydation auch längere Zeit in Anspruch nehmen. In den meisten Fällen wird man aber

mit der angegebenen Zeit auskommen. Man achte darauf, daß die Lösung gleichmäßig siedet. Sollte dies nicht der Fall sein, so wirft man durch das Kuhlrohr noch einen zweiten Platintetraeder in das Kölbchen. Die Platintetraeder werden stets mit der Platinpinzette angefaßt. Ferner ist wichtig, daß das aus dem Kühler zurücklaufende Kondensat nicht direkt in die kochende Flüssigkeit tropft, da durch die stoßartig eintretende Dampfentwicklung Verluste entstehen könnten. Es wurde daher durch einen an das Kuhlrohrende angeschmolzenen Glasansatz 6 dafür gesorgt, daß die Tröpfchen längs der Wandung des Kölbchens ablaufen.

Nach Beendigung der Oxydation wird das Heizbad entfernt und das Kölbchen nach kurzem Abkühlen außen mit Leitungswasser abgespült. Dadurch werden noch anhaftende Reste der Heizflüssigkeit entfernt. Während der Kolben zur völligen Abkühlung in Eiswasser gestellt wird, wäscht man den Kühler mit 4 ccm dest. Wasser durch. Danach wird noch der trichterförmige Rand des Kölbchens gereinigt und das zurückbleibende Waschwasser durch Einhängen eines kapillaren Hebers abgesaugt.

Nun löst man vorsichtig das Kölbchen vom Kühler und spült dessen Schliff mit 2 ccm dest. Wasser von allen Seiten ab. Das ablaufende Waschwasser läßt man zur Lösung fließen und spült anschließend den Kölbchenschliff mit 1 ccm Wasser nach.

Während der Oxydationsperiode hat man bereits die Destillationsvorrichtung hergerichtet, indem man einen zweiten Kühler unter einem Winkel von 45° schräg in ein Stativ einspannt und in den Schliff 2 den Destillationseinsatz *E* einsetzt. Ein Meßzylinder aus Jenaer Geräteglas von 25 ccm Inhalt wird unter das Kühlerende zur Aufnahme des Destillates gestellt (Abb. 1, *B*). An diese vorgerichtete Apparatur wird das Kölbchen, in das man vorher noch einen zweiten Platintetraeder einwirft, an den Schliff 1 des Destillationseinsatzes angeschlossen. Sämtliche Schlitze werden stets mit Spiralfedern gesichert, in der vorhin beschriebenen Weise mit Wasser befeuchtet und nach Berührung der Schliffflächen mit Wasser abgedichtet.

Es folgt nun die Destillation der Essigsäure. Vor Beginn derselben füllt man in den Schlifftrichter 2 ccm dest. Wasser ein und heizt dann erst mit freier, klein gestellter Bunsenflamme das Kölbchen an. Die Flammenspitze darf aber nicht den Boden berühren; zwischen beiden soll ein Abstand von 2 bis 3 cm bestehen bleiben. Der aufsteigende Dampf der siedenden Flüssigkeit gelangt in das Zwischengefaß 4 und kondensiert hier so lange, bis der nachströmende Dampf das Gefäß auf die Destillationstemperatur gebracht hat. Dann erst zieht der Dampfstrom weiter und kondensiert nochmals im Zwischengefaß 5. Sobald nun im Kühler das erste Destillat entsteht, schiebt man den Brenner zur Seite. Der im Kölbchen entstehende Unterdruck saugt die Kondensate aus den Gefäßen 4 und 5 in das Destillationsgefäß zurück. Man

stellt dann sofort wieder die Flamme unter das Kölbchen und destilliert weiter. Das Zurücksaugen der Destillate ist meist nur zu Beginn der Destillation nötig; sobald aber die Apparateteile genügend heiß sind, erübrigt sich normalerweise diese Maßnahme.

Man destilliert nun so lange, bis sich im Meßzylinder 6 ccm Destillat angesammelt haben. Da anfangs 2 ccm, bzw. 4 ccm Chromschwefelsäure verwendet wurden und im ganzen 7 ccm Waschwasser in das Kölbchen gelangten, betrug das Flüssigkeitsvolumen vor der Destillation 9 bzw. 11 ccm. Nach dem Abdestillieren von 6 ccm verbleiben im Kölbchen noch 3 bzw. 5 ccm Flüssigkeit, d. h. stets um 1 ccm mehr, als die jeweils angewandte Chromschwefelsäuremenge betrug. Die Destillation erfolgt nun in der Weise, daß stets so viel abdestilliert, als Wasser zugegeben wird. Das zurückbleibende Flüssigkeitsvolumen bleibt demnach konstant und beträgt 3 bzw. 5 ccm.

Sobald nun das Destillat im Meßzylinder die Marke von 6 ccm erreicht hat, schiebt man den Brenner beiseite und läßt durch vorsichtiges Anheben des Schliffstopfens 2 ccm Wasser in das Kölbchen einfließen. Sofort danach rückt man wieder den Brenner unter das Kölbchen und setzt die Destillation fort. Erst jetzt füllt man den Schlifftrichter wieder mit 2 ccm dest. Wasser auf. Dieses abwechselnde Abdestillieren und Wasserergänzen wiederholt man so lange, bis 25 ccm des Destillates erreicht werden. Abdestilliert werden jedesmal nur 2 ccm.⁷

Das bisher gewonnene Destillat gießt man in ein ausgedämpftes, ausgespültes Erlenmeyer-Quarzkölbchen von 100 ccm Inhalt und destilliert dann in folgender Weise weiter.

Je nachdem, ob zur Oxydation der Substanz 2 oder 4 ccm Chromschwefelsäure verwendet wurden, verfährt man entweder nach a oder b:

a) Nach dem Entleeren des Destillates in das Quarzkölbchen werden im ganzen noch 5 ccm Wasser abdestilliert, wobei man jeden einzelnen abdestillierten Kubikzentimeter Wasser zum Ausspülen des Meßzylinders benutzt und sofort in das Quarzkölbchen überführt. Nach dem 5. Kubikzentimeter ist die Destillation beendet. Nachdem der Meßzylinder noch mit 1 ccm Wasser aus der Spritzflasche ausgewaschen wurde, gelangt die gesamte Lösung zur Titration. Die Gesamtmenge des Destillates beträgt 30 ccm.

b) Man destilliert zunächst weiter bis zu 5 ccm, leert diese zu den schon im Quarzkölbchen befindlichen 25 ccm des Destillates und verfährt erst dann so, wie unter a beschrieben ist. Die Gesamtmenge des Destillates beträgt 35 ccm.

⁷ Zum Auswaschen und zur Anwendung abgemessener Flüssigkeiten eignet sich sehr gut die von F. Hecht, W. Reich-Rohrwig und H. Brandner vorgeschlagene Spritzflasche mit Graduierung. Z. analyt. Chem. 95, 160 (1933). Siehe auch F. Hecht und J. Donau, Anorganische Mikrogewichtsanalyse, S. 88/89. 1940.

Die Destillationsgeschwindigkeit soll so gewählt werden, daß bis zum 15. Kubikzentimeter etwa 5 bis 6 ccm in je 5 Minuten übergehen. Danach kann man etwas stärker erhitzen, so daß in 5 Minuten etwa 6 bis 7 ccm überdestillieren. Die Gesamtdauer der Destillation bewegt sich zwischen 25 und 35 Minuten.

Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Arbeitsweise sehr vereinfachen läßt, wenn man zwei Kühler gleichzeitig in Betrieb nimmt. Der eine wird dann dauernd als Rückflußkühler, der andere hingegen als Destillationskühler verwendet. Dies bewährt sich insbesondere bei der Ausführung mehrerer aufeinanderfolgender Bestimmungen. In diesem Fall bleibt dann die Destillationsvorrichtung stets zusammengeschaltet, so daß die jeweils verseiften oder oxydierten Substanzen nacheinander ohne Unterbrechung abdestilliert werden können.

Eine Reinigung der einzelnen Apparateile nach jeder beendeten Destillation erübrigt sich; es genügt vielmehr, wenn man nach derselben den Destillationseinsatz bei noch angeschaltetem Kölbchen durch den Schlifftrichter mit etwa 10 ccm Wasser auswäscht. Dann wird das Kölbchen gegen ein neues ausgetauscht und die Destillation der Essigsäure kann wieder beginnen.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger nach diesem Verfahren analysierter Substanzen angeführt.

Tabelle 1.

Substanz	Einwaage in mg	Verbrauch an 0,01 n-NaCH in ccm	CH ₃ CO gef. in %
Phenacetin*	5,033	5,62	48,04
ber.: 48,08% CH ₃ CO	4,973	5,55 ^s	48,06
	5,463	6,09 ^s	48,00
	5,524	6,15	47,90
	5,515	6,17	48,13
Isoeugenolazetat*	5,765	5,59 ^s	41,75
ber.: 41,76% CH ₃ CO	5,732	5,57 ^s	41,84
	4,315	4,17 ^s	41,62
Triacetyllaevoglukosan	4,963	5,19	44,99
ber.: 44,80% CH ₃ CO	5,703	5,92	44,66
	5,995	6,24	44,78
Diacetyl-Weinsäuredimethylester	6,601	5,00	32,59
ber.: 32,83% CH ₃ CO	7,889	5,96	32,50
	7,025	5,33	32,64
Pentacetylgalaktose	4,656	5,96	55,07
ber.: 55,13% CH ₃ CO	5,074	6,52 ^s	55,32
	4,960	6,37 ^s	55,29

* Die Acetylwerte dieser beiden Substanzen weisen auf 2 Mol Essigsäure hin, wovon 1 Mol Essigsäure der C-Methylgruppe entspricht.

Im Zusammenhang mit der C-Methylgruppenbestimmung sei nochmals darauf hingewiesen, daß die formelmäßig zu erwartenden Essigsäuremengen vielfach nicht quantitativ erhalten werden und daß die weitere Bindungsart der C-Methylgruppen für die zu erzielenden Essigsäureausbeuten von maßgebendem Einfluß ist.⁸

Auf die Bedeutung des Chromsäureverfahrens zur Bestimmung schon vorhandener Acetylgruppen hat *H. Roth*⁹ bereits aufmerksam gemacht. Die Anwendung dieser Methode ist besonders dann am Platze, wenn es sich um Substanzen handelt, die außer in der CH_3CO -Gruppe keine C-ständigen Methylgruppen aufweisen und bei alkalischer oder saurer Verseifung saure, flüchtige Zersetzungsprodukte bilden.

II. Die Bestimmung von verseifbaren Acetylgruppen.

1. Verseifung in schwefelsaurer Lösung.

Wie bereits eingangs erwähnt, konnte das Chromsäureverfahren so gestaltet werden, daß es in seiner Ausführungsweise dem Verseifungsverfahren in saurer Lösung entsprach. Deshalb kann ich mich bei der Besprechung dieses Verfahrens auf den Hinweis der Abweichungen beschränken. Alles übrige ist aus der ausführlichen Beschreibung des Chromsäureverfahrens zu entnehmen.

Tabelle II.

Substanz	Einwaage in mg	Verbrauch an 0,01 n-NaOH in ccm	CH_3CO gef. in %
Acetyl-o-Toluidin	9,298	6,23 ⁵	28,85
ber.: 28,85% CH_3CO	8,733	5,92	29,16
	8,416	5,66	28,93
	9,145	6,17	29,03
	9,123	6,14	28,95
	9,438	6,38	29,08
Acetanilid	8,617	6,35	31,70
ber.: 31,84% CH_3CO	8,678	6,37	31,58
	8,955	6,63	31,85
Phenacetin	9,035	5,10	24,28
ber.: 24,04% CH_3CO	9,319	5,23	24,14
	9,479	5,35	24,30

Die eingewogene Substanz wird mit 2 ccm einer 1:2 verdünnten Schwefelsäure (Schwefelsäure nach *Wenzel*) versetzt und bei der Tem-

⁸ *R. Kuhn* u. *F. L'Orsa* Z. angew. Chem. **44**, 848, 853 (1931); *F. Pregl* u. *H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 249. 1935.

⁹ *F. Pregl* u. *H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 241, 247. 1935.

peratur von 165 bis 170° C 30 Minuten unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Bei höheren Einwaagen, etwa bis 50 mg, ist es vorteilhafter, 4 ccm statt 2 ccm Schwefelsäure anzuwenden, obwohl in beiden Fällen richtige Ergebnisse erzielt werden konnten. Die Destillation der Essigsäure führt man je nach der Menge der angewandten Schwefelsäure entweder nach a oder b (siehe S. 57) durch. Die Tabelle II enthält einige Ergebnisse der in schwefelsaurer Lösung verseiften Substanzen.

2. Verseifung in phosphorsaurer Lösung.

Die Ausführungsweise entspricht der unter 1 beschriebenen und unterscheidet sich nur durch die an Stelle der Schwefelsäure verwendeten Phosphorsäure. Es genügen 2 ccm einer 1 : 1 verdünnten Phosphorsäure ($d = 1,710$).

Zur Verseifung der Substanz ist etwa die doppelte Zeit wie bei der schwefelsauren Verseifung nötig. Die Tabelle III enthält die Werte einiger Beleganalysen.

Tabelle III.

Substanz	Einwaage in mg	Verbrauch an 0,01 n-NaOH in ccm	CH ₃ CO gef. in %
Acetanilid	6,135	4,54	31,84
ber.: 31,84% CH ₃ CO	7,543	5,60	31,94
	8,010	5,89	31,63
Phenacetin	9,793	5,43	23,85
ber.: 24,04 CH ₃ CO	8,100	4,48	23,80
	8,725	4,87	24,01

3. Verseifung mit methylalkoholischer 1 n-Natronlauge.

Die Einwaage der Substanz erfolgt ebenso wie bisher. Bis zu 50 mg verwendet man zur Verseifung 2 ccm der methylalkoholischen Natronlauge und erhitzt mit dem Heizbad bei 130 bis 140° C 30 Minuten zum Sieden. Nach dem Abkühlen des Kölbchens spült man in der gleichen Weise wie beim Chromsäureverfahren, S. 54 beschrieben, mit dest. Wasser aus und schaltet das Kölbchen an die vorgeschaltete Destillationsapparatur. Nachdem man den Schlifftrichter mit 1 ccm Schwefelsäure (1 : 2) beschickt hat, erhitzt man mit kleiner, freier Flamme vorsichtig zum Sieden und destilliert zur Entfernung des Methylalkohols 4 ccm ab. Das Methylalkoholdestillat wird in einem für diesen Zweck bereitgestellten Meßzylinder aufgefangen. Nach beendetem Abdestillieren des Methylalkohols spült man das Kühlerrohr ab, stellt den für die Essigsäuredestillation vorgesehenen Meßzylinder darunter und läßt durch Anheben des Schliffstopfens die Schwefelsäure in das Kölbchen einfließen. Man spült dann

noch dreimal mit je 1 ccm Wasser nach, so daß nun das Flüssigkeitsvolumen im Destillationsgefäß wieder 9 ccm beträgt. Jetzt liegen die Bedingungen vor wie nach einer schwefelsauren Verseifung.

Man kann daher nach der Vorschrift a auf S. 57 die Essigsäure abdestillieren. Einige diesbezügliche Ergebnisse sind in Tabelle IV eingetragen.

Tabelle IV.

Substanz	Einwaage in mg	Verbrauch an 0,01 n-NaOH in ccm	CH ₃ CO gef. in %
Phenacetin	7,942	4,45	24,10
ber.: 24,04% CH ₃ CO	8,907	4,97	24,01
	9,292	5,20 ^s	24,10

4. Verseifung mit 4 n-Natronlauge.

Die im Kölbchen befindliche Substanz wird mit 2 ccm der 4 n-Natronlauge versetzt und bei 150 bis 155° C unter Rückflußkühlung 30 Minuten im Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen wird das Kölbchen bei aufgesetztem Kühler in Eiswasser gestellt und der Inhalt desselben mit 1 ccm Schwefelsäure (1:2) angesäuert. Die Schwefelsäure läßt man durch das Kühlerrohr einfließen und spült dann mit 3 ccm Wasser nach. Der Kühlerschliff wird wieder mit 2 ccm, der Kölbchenschliff mit 1 ccm Wasser nachgewaschen. Alle weiteren Manipulationen erfolgen dann nach bekannter Weise.

Die Destillation der Essigsäure wird ebenfalls nach Vorschrift a auf S. 57 durchgeführt.

Die Titration der Essigsäure.

Wenn auch gegen die acidimetrische Methode der Essigsäurebestimmung Einwände gemacht werden können, so steht doch eines fest, daß sie bei Einhaltung gewisser und leicht erzielbarer Bedingungen genügend genau ist, um ihre Anwendung zu rechtfertigen. Zum Beweis dieser Behauptung möchte ich an einer Versuchsreihe eigene Erfahrungen mitteilen und in Gegenüberstellung dazu auch auf Arbeiten von W. Hurka¹⁰ hinweisen.

Zur Überprüfung der Kochzeiten habe ich Essigsäurelösungen hergestellt und in Verdünnungen titriert, wie sie bei der Acetylbestimmung vorliegen. Die Essigsäurelösungen wurden für jede Titration aus Einwaagen von Natriumacetat auf dem Wege über den Basenaustauscher Wofatit KS¹¹ gewonnen.

¹⁰ W. Hurka, Mikrochem. 30, 228 (1942); u. Mikrochem. 31, 5 (1943).

¹¹ R. Griebach, Angew. Chem. 52, 216 (1939); A. Richter, Angew. Chem. 52, 679 (1939).

Eine Lösung von 6 bis 7 mg Natriumacetat¹² in 1 ccm Wasser wurde durch eine Säule von Wofatit KS (ausgesiebte Körnung von 0,2 bis 0,3 mm in Schichthöhe von 80 mm und Schichtdicke von 5 bis 6 mm) hindurch filtriert und mit 29 ccm dest. Wasser nachgewaschen. Die erhaltene Lösung enthielt also in 30 ccm rund 3 mg Essigsäure und war daher etwa $\frac{1}{600}$ normal. Die Titration wurde nach der später beschriebenen Weise durchgeführt. Zur Ausschaltung des Leerwertes von Phenolphthalein und eines geringen Laugeverbrauches des Wofatit-Waschwassers titriert man auf dieselbe Weise die gleiche Menge Wasser, das man über den gut ausgewaschenen Austauscher laufen läßt. Der erhaltene Titrationswert wird vom Natronlaugeverbrauch der Essigsäuretitrationen abgezogen. Die Kochzeiten wurden von 10 bis 120 Sekunden variiert.

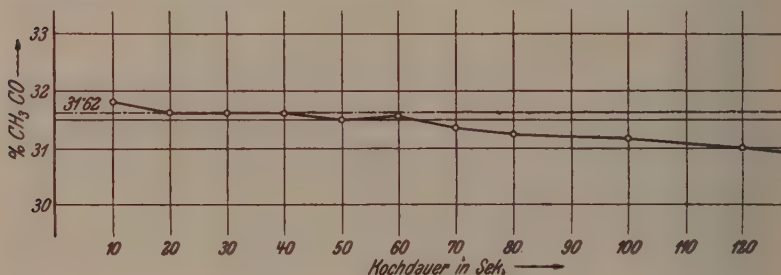


Abb. 2.

Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Abb. 2 graphisch dargestellt. Auf der Abszisse sind die Kochzeiten, auf der Ordinate die gefundenen Prozentwerte des Acetylgehaltes aufgetragen. Daraus ist zu entnehmen, daß bei dem gewählten Verdünnungsgrad der Essigsäurelösung eine Zeit von 10 Sekunden genügt, um Ergebnisse zu erhalten, die zwar um etwa 0,3% höher als der theoretische Wert liegen, aber bereits als richtig ausgesprochen werden können. Bis zu einer Kochzeit von 60 Sekunden erhält man immer noch Werte, die nur um 0,1 bis 0,2% vom theoretischen Wert abweichen. Erst mit 70 Sekunden Kochzeit beginnen sich Essigsäureverluste bemerkbar zu machen, die bei weiterem Ansteigen der Kochzeit noch deutlicher in Erscheinung treten.

Zur Verwendung von Natriumacetat als Testsubstanz möchte ich entgegen der Behauptung von W. Hurka¹³ noch feststellen, daß sich dieses Salz sehr gut zu diesem Zweck eignet.

Die von Hurka um 3 bis 10% zu niedrig erzielten Ergebnisse sind ohne Zweifel auf andere Ursachen zurückzuführen. Das Salz verhält

¹² $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ reinst, indifferent gegen Kaliumpermanganat nach Reinitzer zur Analyse, bezogen von E. Merck, Darmstadt.

¹³ W. Hurka, Mikrochem. 80, 234 (1942).

sich beim Einwägen vollkommen konstant und ergab bei der Analyse die in Tabelle V zusammengestellten Ergebnisse.

Tabelle V.
Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Einwaage in mg	H ₂ O in mg	CO ₂ in mg	gef. % H	gef. % C	ber. % H	ber. % C
3,930	2,33	2,57	6,63	17,84	6,67	17,65
3,342	2,00	2,18	6,69	17,79	6,67	17,65
3,660	2,21	2,39	6,76	17,81	6,67	17,65

Bestimmung des Natriums als Natriumsulfat.

Einwaage in mg	Na ₂ SO ₄ in mg	gef. % Na	ber. % Na
4,380	2,291	16,94	16,90
4,454	2,321	16,87	16,90
6,245	3,302	17,12	16,90

Bestimmung des Kristallwassers.

Einwaage in mg	H ₂ O in mg	gef. % H ₂ O	ber. % H ₂ O
5,427	2,160	39,80	39,71
5,621	2,219	39,48	39,71
5,772	2,293	39,73	39,71

Das Titrationsverfahren der bei der Acetylbestimmung erhaltenen Destillate hat sich aus den Versuchen zur Überprüfung der Kochzeit ergeben.

Man versetzt zunächst die Lösung mit 6 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung¹⁴ und läßt dann bis zum Auftreten einer deutlichen Rosafärbung, d. h. also bis zur vollständigen Neutralisation der Essigsäure, 0,01 n-Natronlauge zulaufen. Danach wird wieder mit etwa 0,5 bis 0,6 ccm 0,01 n-Salzsäure angesäuert, 20 Sekunden zum Sieden erhitzt und in der Hitze mit 0,01 n-Natronlauge zurücktitriert. Für den Umschlagspunkt ist das Auftreten der ersten schwachen Rosafärbung kennzeichnend.

Zur deutlichen Erkennung des Farbumschlages ist wichtig, daß man ihn durch Zugabe von ganzen Tropfen (etwa 0,02 ccm) herbeiführt. Eine wesentliche Verbesserung der Sichtverhältnisse erreicht man durch die

¹⁴ Die Entnahme der Phenolphthaleinlösung erfolgt aus dem Indikatorfläschchen mit normierter Spitze nach F. v. Viditz, Mikrochim. Acta 2, 211 (1937), sowie F. Hecht u. J. Donau, Anorganische Mikrogewichtsanalyse, S. 42. 1940.

Beleuchtung mit einer 75 Watt Tageslichtlampe. Die Lichtquelle soll sich seitlich in nächster Nähe des Titrierkölbchens befinden. Außerdem ist es nicht gleichgültig, gegen welchen Hintergrund man den Titrierverlauf beobachtet. Am besten hat sich ein weißer, mit mattem Papier bekleideter Hintergrund bewährt.

Die Reinigung der Apparatur.

Für eine einwandfreie Durchführung der Bestimmung ist die peinliche Reinigung der Apparateile unbedingt erforderlich. Besonders muß darauf geachtet werden, daß die innere Oberfläche der Apparatur stets leicht benetzbar bleibt. Eine Säuberung mit Chromschwefelsäure muß daher immer dann durchgeführt werden, wenn sich die geringsten Anzeichen einer mangelhaften Benetzbarkeit zeigen.

Nach der Reinigung mit Chromschwefelsäure werden zuerst alle Teile gründlichst mit Leitungswasser und dann mit dest. Wasser gespült. Zur Entfernung von Säurespuren, die an der Oberfläche der Kühlerschliffe festgehalten werden, ist es nötig, den Destillationskühler außerdem noch in fließendem Wasser zu spülen. Man stellt ihn dazu in einen Glasstutzen und läßt durch das Kühlrohr 10 bis 15 Minuten Wasser fließen. Erst dann reinigt man ihn mit dest. Wasser. Das Destillationskölbchen, von dem man stets mehrere in Vorrat hält, wird vor dem Gebrauch stets mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit Leitungswasser und dest. Wasser gespült und im elektrischen Trockenschrank getrocknet. Alle übrigen Apparateile bleiben feucht. Man läßt lediglich das Spülwasser ablaufen und saugt den am Kühlerende sich ansammelnden Wassertropfen mit einer Kapillare ab.

Bestimmung des Blindwertes.

Zur Erzielung eines möglichst geringen Blindwertes ist es selbstverständlich, daß man an die Reinheit der Reagenzien und des dest. Wassers die größten Anforderungen stellt.

Zu seiner Ermittlung führt man die Verseifung (bzw. Oxydation) und die Destillation unter den gleichen Bedingungen, aber ohne Substanz, wie für eine Acetylbestimmung durch. Der dabei erhaltene Titrationswert wird dann stets von dem Natronlaugeverbrauch der einzelnen Bestimmungen zum Abzug gebracht. Um aber die Ausführung von Blindwertbestimmungen auf das notwendige Maß zu beschränken, verfährt man dabei folgendermaßen. Man bereitet sich von den Reagenzlösungen einen größeren Vorrat, etwa 500 ccm, um längere Zeit damit auszukommen. Ebenso stellt man sich eine größere Menge destillierten Wassers (etwa 10 l) her und benutzt dieses ausschließlich für die Ausführungen von Acetylbestimmungen. Solange nun dieses bereitgestellte

Wasser ausreicht, wird unter Anwendung der gleichen Reagenzlösungen auch der Blindwert für die jeweilige Bestimmungsart gleich bleiben. Dies hat sich im Laufe der gesammelten Erfahrungen auch bestätigt. Man braucht also nur dann eine Blindwertbestimmung durchzuführen, wenn entweder der Wasservorrat oder eine der Reagenzlösungen zu erneuern ist. In der übrigen Zeit wird man den einmal ermittelten Wert benutzen können. Es genügt, ihn bei laufenden Analysen wöchentlich ein- oder zweimal zu überprüfen. Bei längeren Arbeitspausen ist es selbstverständlich, daß vor Beginn der Analysen eine Blindwertbestimmung durchgeführt wird.

Die Durchführung der Acetylbestimmung bei Gegenwart von halogenhaltigen Substanzen.

Handelt es sich um die Bestimmung von halogenhaltigen Acetylderivaten, so kann man durch Zusatz von Silbersalzen eine Störung durch die Halogene ausschalten.

Beim Chromsäureverfahren gibt man zur Substanzeinwaage eine kleine Menge (15 bis 20 mg) Silberchromat oder Silbersulfat hinzu; bei allen übrigen Verfahren verwendet man ausschließlich Silbersulfat, von dem man eine gleich große Menge, bei sauren Verfahren vor Beginn der Bestimmung, in das Kölbchen einträgt. Bei der Verseifung mit methylalkoholischer Lauge darf man das Silbersulfat erst nach der Entfernung des Methylalkohols zusetzen, weil das in alkalischer Lösung sich bildende Silberoxyd zu einem geringen Teil Methylalkohol oxydieren und damit eine Erhöhung des Acetylwertes verursachen würde. Deshalb läßt man es gemeinsam mit der Schwefelsäure in das Kölbchen einfließen, indem man eine entsprechende Menge in den Schlifftrichter einträgt und die Schwefelsäure hinzufügt. Nach dem Anheben des Schliffstopfens wird das Silbersulfat mit der Schwefelsäure hineingesaugt und durch das Nachspülen mit Wasser restlos in das Kölbchen übergeführt.

Die Reagenzien.

4 n-Chromsäure: 67 g Chromsäureanhydrid werden in 500 ccm Wasser gelöst und nach eintägigem Stehen durch eine engporige Glassinterutsche filtriert. Diese Lösung wird dann unter Kühlung mit 125 ccm konz. Schwefelsäure ($d = 1,84$) versetzt und anschließend unter Rückflußkühlung etwa eine Stunde gekocht. Für diesen Zweck ist der Acetylapparat ein 750 ccm fassender, mit Schliff versehener Rundkolben beigegeben, der sowohl an den Kühler als auch an den Destillations-einsatz angeschlossen werden kann. Die gekochte Lösung läßt man mit aufgesetztem Kühler erkalten, schließt den Kolben am nächsten Tag an die Destillationsapparatur an und destilliert die leicht flüchtigen,

sauren Bestandteile ab. Die Destillation erfolgt unter Beibehaltung eines konstant bleibenden Flüssigkeitsvolumens, d. h. man versetzt die Chromschwefelsäurelösung vor dem Anschließen an die Apparatur mit 5 ccm dest. Wasser und destilliert diese wieder ab. Dieses Zugeben und Abdestillieren der gleichen Wassermenge wiederholt man so lange, bis zwei hintereinander anfallende Destillate von 25 ccm übereinstimmende Titrationswerte ergeben. Ist dies eingetreten, so läßt man erkalten und füllt die Säure in eine mit eingeschliffenem Glasstopfen und Schliffkappe versehene Reagenzienflasche. Ob man zur Herstellung der Chromschwefelsäure das Präparat „Chromsäure zur Kohlenstoffbestimmung“ oder „Chromsäureanhydrid, reinst“ von E. Merck verwendet, ist gleichgültig. Die auf diese Weise durchgeführte Reinigung der Chromsäure ist nötig, um eine Lösung zu erhalten, die einen möglichst kleinen Blindwert aufweist.

Schwefelsäure nach Wenzel: In 200 ccm Wasser läßt man 100 ccm konz. Schwefelsäure ($d = 1,84$) einlaufen und behandelt diese Lösung zu ihrer Reinigung genau so, wie bei der Bereitung der Chromsäure beschrieben wurde. Nach dem Kochen unter Rückflußkühlung kann man nach dem Erkalten der Lösung gleich mit der zur Reinigung nötigen Destillation beginnen.

Phosphorsäure: 100 ccm Phosphorsäure ($d = 1,710$) werden mit 100 ccm Wasser verdünnt. Die Reinigung erfolgt wie bei der Schwefelsäure.

Methylalkoholische 1 n-Natronlauge: Ihre Herstellung erfolgt nach der von H. Roth gegebenen Vorschrift.¹⁵

Die halbmikrochemische Ausführung der Acetylbestimmung.

Einige orientierende Versuche im halbmikrochemischen Maßstabe haben gleich zu Anfang gezeigt, daß die Aussicht bestand, die Apparatur auch für größere Einwaagen zu benutzen. Ich war daher bestrebt, die Bedingungen so abzustimmen, daß man, ohne sich auf eine neue Ausführungsform umstellen zu müssen, nur durch die Wahl der Einwaage jederzeit in der Lage war, das eine oder andere Verfahren zu wählen. Dies hat vor allem den Vorteil, daß weniger geschulte Kräfte zunächst nicht gleich mit 0,01 n-Lösungen zu arbeiten brauchen und trotzdem mit der Arbeitsweise vertraut werden. Ein Übergang zum mikroanalytischen Verfahren ist also nur mit dem Wechsel der Maßlösungen verbunden. Alle, für die Oxydation bzw. für die Verseifung der Substanzen nötigen Lösungen werden von 2 auf 4 ccm erhöht. Demnach erfolgt die Destillation der Essigsäure nach der auf S. 56 angegebenen Vorschrift b.

¹⁵ F. Pregl u. H. Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 238. 1935.

Bei der Verseifung mit methylalkoholischer 1 n-Natronlauge muß man außerdem 6 ccm statt 4 ccm Methylalkohol vor der Essigsäuredestillation abdestillieren. Zum Ansäuern der alkalischen Lösung werden 2 ccm Schwefelsäure (1 : 2) und zum Nachspülen nur 2 ccm statt 3 ccm Wasser verwendet. Vor Beginn der Essigsäuredestillation sind daher 9 ccm Lösung im Kölbchen. Um auf die früher angeführten Destillationsbedingungen zu kommen, müssen daher zu Beginn der Destillation 4 ccm abdestilliert werden. Erst dann wird, wie üblich, Zweikubikzentimeterweise weiterdestilliert. Auf weitere Einzelheiten einzugehen ist nicht nötig, da die übrige Ausführungsweise der mikroanalytischen Methode entspricht.

An Stelle der 0,01 n-Normallösungen verwendet man 0,05 normale. Das Titrationsverfahren bleibt im wesentlichen unverändert. Man setzt statt 6 nur 3 Tropfen Phenolphthalein hinzu, titriert mit 0,05 n-Natronlauge bis zur deutlichen Rosafärbung und säuert die neutralisierte Lösung mit etwa 0,20 ccm 0,05 n-Salzsäure an. Nach 20 Sekunden langem Kochen der Lösung titriert man den Überschuß der Säure mit Natronlauge in der Weise zurück, daß man den Umschlagspunkt durch Abstreifen kleiner Tröpfchen Natronlauge in der Lösung herbeiführt.

Die Rosafärbung soll in ihrer Intensität nicht wesentlich stärker sein, als dies beim Titrieren mit 0,01 n-Lösung der Fall ist. Der Blindwert beträgt nicht mehr als 0,01 bis 0,02 ccm 0,05 n-Natronlauge und kann vernachlässigt werden; während er bei Anwendung der 0,01 n-Lösung etwa 0,10 ccm 0,01 n-Natronlauge ausmacht und daher berücksichtigt werden muß.

Das Einstellen der 0,05 n-Natronlauge erfolgt durch Kaliumtetroxalat $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, indem man etwa 30 bis 35 mg dieses Salzes in ein ausgedämpftes, ausgewaschenes Erlenmeyer-Quarzkölbchen einwägt und ohne Zugabe von Wasser bis auf einen Rest von 0,2 bis 0,3 ccm der erforderlichen Natronlauge menge zusetzt. Ohne umzuschwenken löst man das Oxalat durch vorsichtiges Erwärmen über einem kleinen Flämmchen, setzt 3 Tropfen Phenolphthalein hinzu, erhitzt das schräg gehaltene Kölbchen 15 Sekunden unter Umschwenken zum Sieden und titriert in der Hitze mit Natronlauge auf schwach Rosa. Die Einstellung der 0,01 n-Natronlauge erfolgt auf dieselbe Weise, nur mit dem Unterschied, daß man statt 30 bis 35 mg etwa 7 mg des Kaliumtetroxalats einwägt, 6 statt 3 Tropfen Phenolphthalein hinzufügt und nur so viel von der Natronlauge zusetzt, daß 0,5 bis 0,6 ccm der Lauge zum Titrieren nach dem Aufkochen der Lösung noch übrig bleiben.

Das Einstellen der Salzsäure erfolgt über die Natronlauge, indem man 7 bis 8 ccm der Säure in bekannter Weise titriert.

Die Tabelle VI enthält einige nach dem Halbmikroverfahren ermittelten Ergebnisse.

Tabelle VI.
Verseifung mit Schwefelsäure.

Substanz	Einwaage in mg	Verbrauch an 0,05 n-NaOH in cem	CH ₃ CO gef. in %
Phenacetin	34,728	3,89	24,09
ber.: 24,04% CH ₃ CO	35,446	3,95	23,97
	29,985	3,36	24,10
	34,343	3,84	24,05
Acetanilid	33,790	5,01	31,89
ber.: 31,84% CH ₃ CO	34,107	5,07 ^s	32,01
	34,084	5,02 ^s	31,71
	33,943	5,00	31,69

Chromsäureverfahren.

Substanz	Einwaage in mg	Verbrauch an 0,05 n-NaOH in cem	CH ₃ CO gef. in %
Triacetyl-laeovoglucosan	34,535	7,17	44,66
ber.: 44,80% CH ₃ CO	31,780	6,60	44,67
	36,851	7,71	45,00
Acetanilid	31,249	4,60	31,66
ber.: 31,84% CH ₃ CO	35,480	5,28	32,01
	35,220	5,17	31,58
Hexacetyl-d-glucosido-laeovoglucosan	31,556	6,59	44,92
ber.: 44,80% CH ₃ CO	31,497	6,59	45,00

Verseifung mit methylalkoholischer 1 n-Natronlauge

Substanz	Einwaage in mg	Verbrauch an 0,05 n-NaOH in cem	CH ₃ CO gef. in %
Acetanilid	35,197	5,22	31,90
ber.: 31,84% CH ₃ CO	34,605	5,09 ^s	31,67

Verseifung in phosphorsaurem Lösung.

Substanz	Einwaage in mg	Verbrauch an 0,05 n-NaOH in cem	CH ₃ CO gef. in %
Acetanilid	32,909	4,88	31,90
ber.: 31,84% CH ₃ CO	37,276	5,52	31,85

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein neuer Apparat beschrieben, durch den die Beseitigung von Störungen bei der Apparatur von R. Kuhn und H. Roth gelang.

2. Die Apparatur dient zur Bestimmung von C-Methyl- und Acetylgruppen und erlaubt in gleicher Weise die Anwendung eines Mikro- und Halbmikroverfahrens.

3. Durch eine einfache Vorrichtung ist es möglich, bei kurzer Destillationsdauer Destillate zu erhalten, die frei sind von schwer flüchtigen Säuren, so daß an Stelle von Schwefelsäure auch beispielsweise Phosphorsäure zur Verseifung der Substanz verwendet werden kann.

4. Erlaubt der Apparat die gesamte Essigsäure in *einem* Destillat von 30 bzw. 35 ccm überzudestillieren und durch eine einzige Titration zu bestimmen. Die Destillation erfolgt ohne Durchleiten eines Gasstromes.

5. Lassen sich mit dieser Apparatur Seriendestillationen durchführen, ohne daß nach jeder Bestimmung eine Reinigung der Apparatur erforderlich würde.

6. Die Gesamtdauer einer Acetylbestimmung beträgt in den meisten Fällen etwa $1\frac{1}{4}$ Stunden. Die Dauer einer C-Methylgruppenbestimmung richtet sich nach der Oxydierbarkeit der Substanz und ist in der Mehrzahl in $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden durchführbar.

Zur Identifizierung von Alkaloiden.

Von

L. Kofler und H. J. Lennartz, Innsbruck.

(Eingelangt am 6. September 1946.)

In letzter Zeit wurde wiederholt auf die Vorteile der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung für die Identifizierung organischer Stoffe und Arzneimittel hingewiesen.^{1, 2} Dabei wurde immer wieder betont, daß man auf dem Heizmikroskop nicht nur die Höhe des Schmelzpunktes, sondern noch manche andere Eigenschaften einer Substanz ermitteln kann, die ihre Kennzeichnung ermöglichen oder sichern. Neben den Sublimationsvorgängen, dem Verhalten von etwa vorhandenem Kristallwasser, Zersetzungserscheinungen usw. bieten vor allem die eutektischen Temperaturen mit geeigneten Mischsubstanzen und die Lichtbrechung der Schmelzen gute Kennzeichen der Substanzen.

Die vorliegende Arbeit bildet eine Anwendung der Mikromethoden für die Unterscheidung von Alkaloiden. Zu diesem Zwecke wurden von allen uns zugänglichen Alkaloiden und ihren Salzen die Schmelz- oder Zersetzungspunkte, die eutektischen Temperaturen mit einer Mischsubstanz und die Lichtbrechung der Schmelzen bestimmt.

Die *Schmelzpunkte* wurden auf dem Mikro-Schmelzpunktapparat zwischen Objektträger und Deckglas in der schon wiederholt beschriebenen Art und Weise ermittelt.¹ Dabei ist mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit vieler Alkaloide zur Erzielung vergleichbarer Werte ganz besonders auf eine *reproduzierbare Geschwindigkeit des Temperaturanstieges* zu achten. Nach einem orientierenden Vorversuch stellt man den Heizwiderstand des Mikro-Schmelzpunktapparates zu Beginn des Versuches so ein, daß die Temperatur im Bereiche des Schmelzpunktes um ungefähr 4° in der Minute ansteigt. In dieser Weise wurden alle in den folgenden Tabellen angegebenen Werte für die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen bestimmt.

Aus den nachstehenden Tabellen ergibt sich, daß viele Alkaloide und ihre Salze unscharf und unter Zersetzung schmelzen. Die Unschärfe eines Schmelzpunktes tritt unter dem Mikroskop in der Regel stärker hervor als bei der Bestimmung nach der Makromethode,^{1, 3} denn unter dem

Mikroskop kann man den Beginn des Schmelzens früher erkennen und das Verschwinden der letzten Kristallreste länger verfolgen als im Kapillarröhrchen. Wie weit im Einzelfall die Unschärfe des Schmelzpunktes, abgesehen von der Zersetzlichkeit der Alkaloide, von Verunreinigungen oder vom Kristallwassergehalt bedingt ist, läßt sich naturgemäß oft schwer entscheiden. Diese Frage soll bei einzelnen Alkaloiden in anderem Zusammenhang weiter verfolgt werden. Für die vorliegenden Untersuchungen verwendeten wir Präparate, die den Anforderungen des DAB 6 und seines Ergänzungsbuches entsprechen und wenn dort nicht aufgezählt, die reinsten erhältlichen Handelspräparate.

Die *Schmelz- und Zersetzungstemperaturen* sind die am schlechtesten reproduzierbaren Werte der nachstehenden Tabellen. Besser übereinstimmende Werte erhält man bei den eutektischen Temperaturen und weitaus die besten beim Brechungsexponenten. Wir waren daher im Zweifel, ob wir die Tabellen überhaupt nach den Schmelzpunkten und nicht besser nach anderen Werten ordnen sollen. Wir sind aber dann doch bei der Ordnung nach Schmelzpunkten geblieben, weil man sich auf jeden Fall zuerst über die Schmelztemperatur orientieren muß, bevor man die anderen Werte bestimmt. Um zu verhindern, daß man durch den Schmelzpunkt auf eine falsche Fährte kommt, haben wir bei den zersetzlichen Alkaloiden das Temperaturintervall, in dem sich das Schmelzen und die Zersetzung abspielt, weit gefaßt und als unteren Wert die Temperatur angegeben, bei der man unter unseren Versuchsbedingungen die ersten Schmelz- und Zersetzungserscheinungen beobachtet und als oberen Wert die Temperatur, bei der zwischen gekreuzten Nikols die letzten Kristallreste verschwinden. Das Intervall soll die von uns bei den Handelspräparaten beobachteten Grenzen angeben und nicht besagen, daß sich bei jeder Bestimmung der Schmelzvorgang über den ganzen Bereich hinziehen muß. Wir sind damit etwas von dem Vorgehen in unseren allgemeinen Schmelzpunkttabellen¹ abgewichen, wo wir nach Möglichkeit den Schmelzpunkt im „letzten Gleichgewicht“ bestimmten und nur den höchsten erreichbaren Wert angaben.

Kristallwasserhaltige Alkaloide und Alkaloidsalze verhalten sich beim Erwärmen unter dem Mikroskop verschieden. Bei manchen (z. B. Chininsulfat, Thebainhydrochlorid) entweicht das Wasser unter Hüpfen und Dunkelfärbung, bei weiterem Erhitzen schmilzt dann die wasserfreie Substanz. Bei anderen sieht man das Schmelzen des Hydrats und bei weiterem Erhitzen das Auskristallisieren der wasserfreien Substanz (z. B. Eupaverin, Scopolaminhydrochlorid). Manchmal spielen sich beide Erscheinungen nebeneinander ab, wobei je nach dem Erhitzungstempo und der Substanzmenge mehr der eine oder der andere Vorgang in den Vordergrund tritt (z. B. Chininbisulfat). In den

Tabellen sind in der Spalte „besondere Kennzeichen“ diese Vorgänge bei den einzelnen Alkaloiden beschrieben.

Bei Vorliegen eines feinen Kristallpulvers oder bei feinen Nadeln läßt sich das Entweichen des Kristallwassers nicht immer erkennen, so daß man das Vorhandensein von Kristallwasser übersehen kann. Mit Sicherheit erkennt man die Anwesenheit von Kristallwasser oder anderen Kristallflüssigkeiten, wenn man die Substanz zwischen Objektträger und Deckglas in *Paraffinöl* einbettet,^{1,4} man sieht dann beim Erwärmen zwischen 70 und 150° das Wasser in Form von reichlichen Gasblasen entweichen. Unter den „besonderen Kennzeichen“ ist dies bei jedem Alkaloid vermerkt. Alkaloide ohne Angabe über Gasblasenbildung in *Paraffinöl* liegen in den üblichen Handelspräparaten in wasserfreier Form vor.

Bei einzelnen Alkaloiden erfolgt nach dem Schmelzen des Hydrats das Auskristallisieren der wasserfreien Form nicht unmittelbar anschließend, sondern erst bei weiterer wesentlicher Temperaturerhöhung, z. B. um etwa 10 bis 40°. Diese Alkaloide sind in den Tabellen zweimal angeführt, und zwar sowohl unter dem Schmelzpunkt des Hydrats als auch unter dem der wasserfreien Form.

Nach der Schmelz- oder Zersetzungstemperatur bestimmt man die *eutektische Temperatur* mit geeigneten Mischsubstanzen.⁵ Für Alkaloide mit Schmelzpunkten unter 160° werden hierfür Phenacetin und Dimethylaminoazobenzol und für höher schmelzende Acetyl-p-aminosalol (Salophen) und Dicyandiamid verwendet. Die entsprechenden Werte sind in den Tabellen angegeben. Für die Alkaloide mit Schmelztemperaturen um 160° sind die Werte für alle vier Mischsubstanzen vermerkt.

Die eutektischen Temperaturen lassen sich im allgemeinen scharf ablesen und gut reproduzieren, so daß ihre Bestimmung sich gut zur Identifizierung organischer Substanzen eignet. Nur in vereinzelt Fällen beobachtet man an Stelle eines ruckartigen einen langsamen undeutlichen Schmelzbeginn, bei dem oft die Werte nicht gut reproduzierbar sind; wir sprechen von einer „träge“ eutektischen Temperatur (in den Tabellen mit „tr“ vermerkt). Der Grund hierfür kann in der Polymorphie einer oder beider Substanzen, in Verunreinigungen oder im Kristallwassergehalt liegen.

Während bei anderen Stoffgruppen träge eutektische Temperaturen nur selten auftreten, gelangen sie bei den Alkaloiden häufiger zur Beobachtung. Als Erklärung kommt hier Polymorphie meist nicht in Betracht. Wieweit Verunreinigungen die Ursache sind, soll noch näher untersucht werden. Häufig ist hier, insbesondere bei den Alkaloidsalzen, das Kristallwasser die Ursache für „träge“ und schlecht reproduzierbare eutektische Temperaturen. An sich gibt eine Substanz als Hydrat und als wasser-

freies Präparat eine verschiedene eutektische Temperatur. Wenn aber das Wasser schon vor Erreichen der eutektischen Temperatur des Hydrats entweicht, gelangt auch bei Verwendung des Hydrats nur die eutektische Temperatur der wasserfreien Substanz zur Beobachtung. Ob das Kristallwasser vorher entweicht oder nicht, ist nicht nur vom Alkaloid, sondern auch von der Mischsubstanz abhängig. Bei manchen Alkaloiden beobachtet man mit niedrig schmelzenden Mischsubstanzen die eutektischen Temperaturen der Hydrate und mit hochschmelzenden die der wasserfreien Verbindung. Bei einem Gemisch eines niedrighschmelzenden Hydrats mit einer hochschmelzenden Mischsubstanz sieht man häufig den Schmelzbeginn bei der Schmelztemperatur des Hydrats. „Träge“ eutektische Temperaturen beobachtet man vor allem bei Substanzen, die sich diesen Extremfällen nähern, ohne sie ganz zu erreichen. Es geht dann ein schwach auftretender Vorgang in einen anderen stärker ausgeprägten über und dadurch wird der Schmelzbeginn undeutlich und die eutektische Temperatur schwer reproduzierbar.

Trotz dieser für einzelne Alkaloide geltenden Einschränkungen sind die eutektischen Temperaturen ein wertvolles Hilfsmittel zur Identifizierung von Alkaloiden.

Um „träge“ eutektische Temperaturen wenigstens bei solchen kristallwasserhaltigen Substanzen auszuschalten, bei denen bei langsamem Erwärmen die Kristallflüssigkeit zu entweichen vermag, legen wir die Präparate stets unter 60° auf den Heiztisch. Auf diesen Umstand ist bei der Benutzung der Tabellen stets zu achten. Legt man nämlich z. B. Chinin mit der Testsubstanz erst bei 120° auf die Heizplatte, so schmelzen einzelne Kristalle. Dieses Schmelzen entspricht jedoch nicht der eutektischen Temperatur, sondern dem Schmelzpunkt des Hydrats. Legt man jedoch dieses Alkaloid unter 60° auf, so kann das Kristallwasser langsam entweichen und es resultiert das gut reproduzierbare Eutektikum des hydratfreien Chinins mit der Testsubstanz.

Weitere Anhaltspunkte ergeben sich mitunter aus den in den Tabellen angeführten „besonderen Kennzeichen“. Es sind hier kurz die Erscheinungen zusammengefaßt, die man vor, bei und nach dem Schmelzen der Substanz beobachten kann. Die *Sublimationsvorgänge*, die sich vor dem Schmelzen abspielen, sind durch die Temperatur ihres ersten Auftretens und durch Angaben über die Form der Sublimate gekennzeichnet. Wenn sich bei einer Substanz keine diesbezüglichen Angaben finden, so besagt dies, daß beim Ansteigen der Temperatur vor dem Schmelzen keine Sublimation oder andere auffallende Erscheinungen zu sehen sind. Die Spalte „besondere Kennzeichen“ enthält auch die schon erwähnten Angaben über das Entweichen des Kristallwassers. Bezüglich der weiteren Erklärung der „besonderen Kennzeichen“ sei auf die ausführliche Darstellung in den „Mikro-Methoden“¹ hingewiesen.

Schmelzpunkt, eutektische Temperatur und besondere Kennzeichen führen in der Regel entweder auf ein einziges Alkaloid hin oder lassen nur noch die Entscheidung zwischen ganz wenigen Alkaloiden offen. *Die endgültige Identifizierung erfolgt durch die Bestimmung der Lichtbrechung der Schmelzen mit Hilfe der Glaspulvermethode.^{1, 6}* Man mischt Glassplitter von bekanntem Brechungsexponenten bei und bestimmt die Temperatur, bei der die Glassplitter in der Schmelze unsichtbar sind, d. i. die Temperatur, bei der die Schmelze die gleiche Lichtbrechung hat wie die Glassplitter.

Zur praktischen Durchführung der Brechungsindexbestimmung nimmt man so viel Substanz, daß man nach dem Durchschmelzen einen genügend großen Schmelztropfen erhält (1 bis 2 mg), also mehr als bei der Schmelzpunktbestimmung. Auf Grund von Vorversuchen wählt man aus der Skala dasjenige Glas, dessen Lichtbrechung etwas niedriger ist als die durchgeschmolzene Substanz. Wird die Schmelze jetzt weiter erhitzt, so nimmt ihre Lichtbrechung allmählich ab, so daß bei einer bestimmten Temperatur Übereinstimmung der Lichtbrechung des Glases mit der Schmelze eintritt. Zunächst wandert die *Beckesche Linie* beim Heben des Tubus von den Glassplittern gegen die höher brechende Schmelze, beim Erhitzen wird sie dann immer undeutlicher, bis sie bei Übereinstimmung der Lichtbrechung vollständig verschwunden ist. Die Glassplitter sind dann nicht mehr zu sehen. Bei weiterem Temperaturanstieg tauchen die Splitter allmählich wieder auf, die *Beckesche Linie* wandert aber jetzt beim Heben des Tubus von der Schmelze zum Glas, die geschmolzene Substanz ist nunmehr niedriger brechend geworden.

Wenn man z. B. (vgl. Tabelle) dem Euchinin Glassplitter mit dem Brechungsexponenten 1,5400 beimengt, beobachtet man nach dem Schmelzen beim Weitererhitzen das Verschwinden der Glassplitter bei 106° und das Wiederauftauchen bei 107°. Als Ergebnis wird dann kurz angegeben: „1,5400 bei 106 bis 107°“.

Zur Vermeidung von Störungen infolge Dispersionsunterschieden bestimmen wir die Lichtbrechung nicht in weißem, sondern in annähernd monochromatischem Licht, indem wir ein *Rotfilter* auf den Filterhalter des Mikroskops auflegen. Alle in der nachstehenden Tabelle angegebenen Werte für die Lichtbrechung beziehen sich auf rotes Licht.

In der Tabelle sind in dieser Weise bei den einzelnen Substanzen die Brechungsexponenten angegeben. Die Werte werden zunächst stets mit dem am höchsten brechenden Glas bestimmt, das für die betreffende Substanz oberhalb des Schmelzpunktes in Betracht kommt. Wenn es möglich war, wurde der Index noch mit einem zweiten, und zwar mit dem nächst niedriger brechenden Glas bestimmt, so daß dann in der Tabelle zwei Brechungsindizes mit den dazugehörigen Temperaturen angegeben sind. In Ausnahmefällen wurde die Lichtbrechung bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes bestimmt, nämlich dann, wenn einerseits eine Bestimmung über dem Schmelzpunkt wegen allzu großer Flüchtigkeit oder wegen Zersetzlichkeit nicht möglich ist und andererseits die Schmelze sich regelmäßig unter den Schmelzpunkt abkühlen läßt, ohne zu erstarren.

Wo sich in der Tabelle der Brechungsexponent mit nur einem Glas findet, konnte eine Bestimmung mit dem nächst niedrigeren Glas nicht durchgeführt werden, meist infolge Zersetzlichkeit oder allzu großer Flüchtigkeit der Substanz. Die Angabe von zwei Gläsern, zum Beispiel 1,4683—1,4840, ohne Angabe einer Temperatur bedeutet, daß der Brechungsexponent unmittelbar nach dem Schmelzen zwischen den beiden angegebenen Glaspulvern liegt und daß eine genauere Bestimmung des Brechungsindex wegen Zersetzlichkeit oder aus anderen Gründen nicht möglich ist.

Bei den Alkaloiden, die sich gleich nach dem Schmelzen zersetzen, ist eine Bestimmung der Lichtbrechung der Schmelze in der oben beschriebenen einfachen Weise nicht möglich. In diesem Fall kann man durch *Zumischen* einer geeigneten anderen Substanz den Schmelzpunkt unter die Zersetzungstemperatur herabdrücken und dann die Lichtbrechung des geschmolzenen Gemisches bestimmen.⁷

Die Wahl der Zumischsubstanz richtet sich nach ihrer Depressionsfähigkeit, d. h. sie soll das zu prüfende Alkaloid bei möglichst tiefer Temperatur zum Schmelzen bringen. Weiterhin darf die Depressionssubstanz nicht zersetzlich oder nicht stark flüchtig sein und keinen wesentlich höheren Schmelzpunkt besitzen als das Alkaloid. Anhaltspunkte hierüber finden sich in unseren Schmelzpunkttabellen.¹ Die Menge der Zumischung richtet sich nach dem Grade der Zersetzlichkeit des Alkaloids. Im allgemeinen nimmt man zum Zweck der qualitativen Analyse so viel Mischsubstanz, daß ein Gemisch im Verhältnis 1:1 entsteht.

1. Verzeichnis der freien Alkaloide in Tabelle I.

Aconitin	183—187	Hordenin	116—118
Aristolochin	184—188	Hydrastin	130—135
Aspidospermin	200—210	Hydrochinin	165—175
Atropin	114—115	Hyoscyamin	103—107
Boldin	148—158	Kodein	(55—85) 148—156
Brucin	167—178	Kryptopin	210—223
Cevadin	195—210	Lobelin	110—127
Chinidin	165—171	Morphin	240—255
Chinin	174—176	Narcein	143—162
Cinchonidin	187—225	Narkotin	172—176
Cinchonin	263—264	Physostigmin	90—106
Cocain	94—98	Piperin	124—132
Coffein	233—237	Papaverin	144—146
Colchicin	140—150	Scopolamin inakt.	35—55
Ephedrin	27—39	Strychnin	270—285
Ergotin	225—229	Thebain	193—195
Euchinin	89—93	Theobromin	340—350
Eucupin	148—158	Theophyllin	263—273
Gelsemin	154—170	Veratrin	142—150
Homatropin	90—100	Yohimbin	210—225

Tabelle I.

F. °C	Alkaloid	Eutekt. Temperatur mit		Einfache Substanz	
		Phena- cetin	Di- methyl- ami- noazo- benzol	Brechung des Glases	Temp. °C
27—39	Ephedrin	27	27	1,5203	42—43
35—55	Scopolamin inakt.	35	35	1,5203 1,5101	66—68 96—98
55—65	Kodein + H ₂ O	vgl. Kodein wasser-			
89—93	Euchinin	67tr	50tr	1,5400	106—107
90—100	Homatropin	88	84	1,5203 1,5101	92—94 114—116
94—98	Cocain	80	74	1,5000 1,4937	103—105 121—123
90—106	Physostigmin	87	83	1,5400 1,5301	88—89 111—112
103—107	Hyoseyamin	88	84	1,5203 1,5101	92—94 114—116
114—118	Atropin	100	93	1,5101 1,5000	111—112 134—136
116—118	Hordenin	98	98	1,5101 1,5000	118—120 138—140
110—127	Lobelin	110	95	1,5400 1,5301	115—117 137—139
124—132	Piperin	101	93	1,6229 1,6128	128—129 147—148
130—135	Hydrastin	107	93	1,5609 1,5502	131—134 159—162
140—150	Colchicin	90tr	95tr	unmöglich	
144—146	Papaverin	116	102	1,5700 1,5609	156—157 177—178

Alkaloide (Basen).

Substanz + Phenacetin (1 + 1)			Besondere Kennzeichen
Brechung des Glases	Temp. °C	Auflege- tempe- ratur °C	
1,5000	113—115	115	Schmilzt langsam unter Hüpfen der Kristalle. Erstarrt meist nicht.
1,5101	121—124	120	Erstarrt glasig.
1,5000	148—151		
frei 148—156°			
1,5203	138—140	120	Ab 65° Nadeln. Gleichgew.: Nadeln, Stengel. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasen- bildung.
1,5101	123—126	130	Ab 90° Körner und Nadeln. Gleichgew.: Kör- ner, Prismen, trüg. Erstarrt glasig. Eutekti- kum mit Benzil 73°, Acetanilid 73°.
1,5000	145—148		
1,5000	133—135	125	Manchmal ab 70° Körner, Nadeln. Gleichgew.: trüg, Körner. Erstarrt glasig, bei neuer- lichem Erwärmen Sphärolithenmosaik. Poly- morph. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,4937	149—151		
1,5203	122—124	125	Gleichgew.: Körner, Prismen. Erstarrt glasig.
1,5101	123—126	125	Ab 100° winzige Nadeln. Erstarrt glasig. Nach neuerlichem Erwärmen feinnadelige, pelz- artige Kristallmasse. Eutektikum mit Ben- zil 77°, Acetanilid 84°.
1,5000	145—148		
1,5101	123—124	130	Gleichgew.: rhombische Blättchen, trüg. Er- starrt glasig.
1,5000	144—145		
1,5101	120—123	120	Ab 90° Körner und Platten. Gleichgew.: Kör- ner und Tafeln. Erstarrt kristallin.
1,5000	141—144		
1,5203	134—136	120	Erstarrt glasig, beim Auflegen auf den warmen Heiztisch büschelförmig.
1,5101	154—156		
1,5794	110—112	125	Gelb, Geruch. Gleichgew.: sinkt ab. Erstarrt teils glasig, teils kristallin.
1,5700	124—126		
1,5400	117—120	130	Gleichgew.: Tafeln. Schmelze wird gelblich, erstarrt glasig.
1,5301	138—141		
1,5609	121—123	120	Bei 60—90° leichtes Dunkelwerden der Kri- stalle, Schmelze zähflüssig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5502	120—121	125	Ab 130° Tröpfchen, bisweilen kleine Blättchen. Gleichgew.: Prismen und Blättchen. Er- starrt glasig.
1,5400	142—143		

F. °C	Alkaloid	Eutekt. Temperatur mit		Einfache Substanz	
		Phena- cetin	Di- methyl- am- noazo- benzol	Brechung des Glases	Temp. °C
142—156	Veratrin	101	94	1,5203 1,5101	126—128 161—163
148—156	Kodein	55tr	55tr	1,5400 1,5301	175—177 194—196
143—165	Narcein	113tr	114tr.	Zersetzung	
148—158	Boldin	116tr	108tr	Zersetzung	
148—158	Eucupin	122tr	105tr	1,5301 1,5203	140—141 170—171
154—170	Gelsemin	113tr	104tr	1,5700—1,5609	
		Sal- phen	Dicyan- diamid		
154—170	Gelsemin	139tr	152tr	1,5700—1,5609	
165—171	Chinidin	153	165	1,5609 1,5502	160—162 186—188
165—175	Hydrochinin	(130)tr 153	(130)tr 165	1,5502 1,5400	165—167 195—197
167—178	Brucin	149	160	1,5700—1,5794	

Substanz + Phenacetin (1 + 1)			Besondere Kennzeichen
Brechung des Glases	Temp. °C	Auflegtemperatur °C	
1,5101	142—144	125	Niesenerregend. Erweicht langsam zu einer zähen Schmelze, die glasig erstarrt. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5301	131—133	125	Zwischen 55 und 56° teilweises Schmelzen des Hydrats. Ab 70° Körner, später Nadeln Prismen, Tröpfchen. Gleichgew.: Mosaikartig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5203	150—152		
1,5400	130—132	180	Bei 70—90° Entweichen des Kristallwassers unter Schwärzung der größeren Kristalle. Schmelze gelb, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bilden sich in der Schmelze Blättchen, die zwischen 190 und 240° unter starker Zersetzung schmelzen. Erstarrt teils glasig, teils kristallin. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5301	148—149		
1,5700	113—115	130	Braun, Schmelze braun, erstarrt glasig.
1,5609	124—126		
1,5203	132—133	130	Ab 130° feine Nadeln. Die Schmelze verfärbt sich gelblich und erstarrt glasig.
1,5400	127—128	120	Ab 120° Nadeln, Tröpfchen. Langsames Erweichen. Bei weiterem Erhitzen Zersetzung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
Substanz + Salophen (1 + 1)			
1,5794	119—122	180	Siehe oben.
1,5700	143—146		
1,5609	137—139	175	Ab 160° Nadeln und Tröpfchen. Gleichgew.: Nadeln und Stengel. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5700	163—165		
1,5609	149—152	185	Zwischen 125 und 135° manchmal Schmelzen vereinzelter Hydratkristalle, die später meist wieder auskristallisieren. Ab 135° Nadeln und winzige Körner, später Tröpfchen. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5502	178—181		
1,5794	142—144	175	Erstarrt glasig. Manchmal bei 110° Tröpfchen. Bei 140° aufgelegt sofortiges Schmelzen des Hydrats und Auskristallisieren des wasserfreien Brucins. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5700	169—171		

F. °C	Alkaloid	Eutekt. Temperatur mit		Einfache Substanz	
		Salophen	Dicyandiamid	Brechung des Glases	Temp. °C
172—176	Narkotin	152	167	1,5400	168—170
174—176	Chinin	155	170	1,5609 1,5502	168—169 192—193
170—197	Aconitin	163	177	1,5400—1,5501	
184—188	Aristochin	167	187	1,5502 1,5400	188—190 213—215
193—195	Thebain	165	186	1,5400—1,5501	
195—210	Cevadin (Veratrin)	170	190	1,4937 1,4840	182—185 210—213
200—210	Aspidospermin	165	200	Zersetzung	
187—225	Cinchonidin	159	185	1,5502—1,5400	
210—225	Yohimbin	175	193	Zersetzung	
210—233	Kryptopin	174	202	1,5400	216—220
225—229	Ergotinin	180	195	Zersetzung	

Substanz + Salophen (1 + 1)			Besondere Kennzeichen
Brechung des Glases	Temp. °C	Auflegtemperatur °C	
1,5609 1,5700	114—115 139—140	170	Ab 165° Tröpfchen. Gleichgew.: Prismen. Mehrmalige Wiederholung des Gleichgew. und Br. Ind. der reinen Substanz wegen Zersetzung unmöglich. Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5700 1,5609	145—147 166—168	190	Ab 125° Nadeln, später verfilzte Nadelbüschel. Nadeln und Balken. Erstarrt manchmal kristallin, manchmal glasig. Das wasserhaltige Chinin schmilzt beim Auflegen auf etwa 120° und kristallisiert bei weiterem Erhitzen wieder aus. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5400 1,5301	144—146 167—169	185	Erweicht unter Gelbfärbung und Gasblasenbildung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609 1,5502	160—162 186—188	185	Gleichgew.: unregelmäßige Formen, sehr trüg. Erstarrt glasig.
1,5898 1,5794	124—127 150—151	180	Ab 150° quadratische und rechteckige Blättchen. Bei mehrmaliger Wiederholung Zersetzung. Erstarrt kristallin.
1,5400 1,5301	151—153 169—171	195	Niesenerregend. Ab 100° Entweichen des Kristallwassers unter Schwarzwerden einzelner Kristalle. Einige Kristalle schmelzen als Hydrat. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5502 1,5400	140—142 170—172	180	Ab 160° kleine, später lange Stengel. Gleichgewicht: Spieße, trüg, sinkt ab. Schmelze gelb, erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5700 1,5609	151—154 185—187	185	Ab 50° Hüpfen der Kristalle. Ab 160° Körner, später Tröpfchen. Schmelze bräunlich, erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5700 1,5609	139—142 170—173	200	Schmilzt unter Zersetzung. Schmelze orange und zäh. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609 1,5502	164—166 192—194	195	Ab 195° kurze Prismen, ab 200° dichte Tröpfchen. Gleichgew.: Sinkt rasch ab. Erstarrt teils kristallin, teils glasig. Zersetzung stört Br. Ind. Best. der reinen Substanz. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
Zersetzung			Schmelze dunkelbraun.

F. °C	Alkaloid	Eutekt. Temperatur mit		Einfache Substanz	
		Salophen	Dicyandiamid	Brechung des Glases	Temp. °C
233—237	Coffein	163	173	1,4937	263—264
240—255	Morphin	156	174	Zersetzung	
263—264	Cinchonin	180	206	1,5301—1,5203	
263—273	Theophyllin	180	182	1,5203	286—287
276—285	Strychnin	180	201	Zersetzung	
340—350	Theobromin	185	197	Zersetzung	

Man wägt gleiche Mengen des Alkaloids und der Zumischsubstanz ab und bringt sie in ein Reibschälchen von etwa 5 cm Durchmesser. Wenn genügend Untersuchungsmaterial vorhanden ist, wägt man von beiden Substanzen je 0,1 bis 0,05 g auf einer empfindlichen Apothekerhandwaage; wenn gespart werden muß, 0,05 bis 0,015 g auf der analytischen Waage. Das Gemenge muß nun sorgfältig verrieben und innig gemischt werden. Zu diesem Zwecke werden die beiden Substanzen in dem Reibschälchen mit etwas Äther oder einer anderen flüchtigen Flüssigkeit benetzt und so lange verrieben, bis sich die Flüssigkeit verflüchtigt hat. Ein weiteres Durchmischen der Substanzen erreicht man durch das gleich zu besprechende Auf- und Abbewegen des Deckglases bei und nach dem Schmelzen.

Substanz + Salophen (1 + 1)			Besondere Kennzeichen
Brechung des Glases	Temp. °C	Aufleg- tempe- ratur °C	
1,5301	202—204	185	Ab 110° Nadeln, Spieße und Balken, straßen- pflasterartiges Aussehen. Gleichgew.: Kör- ner. In Paraffinöl manchmal Gasblasen- bildung, manchmal keine Gasblasenbildung.
1,5700	156—157	205	Zwischen 115 und 140° entweicht Wasser unter Hüpfen und Schwarzfärbung der Kristalle. Ab 175° Körner. Schmilzt unter Zersetzung. Schmelze braun, erstarrt glasig.
1,5609	186—187		
1,5609	167—168	210	Ab 180° Stengel und Tröpfchen. Gleichgew.: Stengel. Erstarrt kristallin. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5502	192—193		
1,5301	244—245	245	Zwischen 70 und 80° Entweichen des Kristall- wassers unter Schwarzfärbung. Ab 155° feine Nadeln, Blättchen, daraus große, un- regelmäßig gezackte Blättchen, aus denen später dicht gelagerte Prismen und Stengel entstehen. Gleichgew.: Prismen, Stengel. Erstarrt kristallin. In Paraffinöl Gasblasen- bildung. Eventuell kristallwasserfreie Sub- stanz, keine Schwarzfärbung zwischen 70 und 80° und keine Gasblasenbildung in Paraffinöl. Dimorph.
1,5898	149—153	250	Ab 220° Prismen und Körner. Schmelze braun, erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasen- bildung.
1,5700	173—178		
Zersetzung			Manchmal Hüpfen der Kristalle bei 100°. Ab 190° Körner und Blättchen. Bei 230° starke Sublimation. Schmelzen unter starker Braunfärbung und Verkohlung.

Für die Herstellung des mikroskopischen Präparates verwendet man so viel Substanz, daß die entstehende Schmelze eben die Hälfte des Raumes zwischen Objektträger und Deckglas ausfüllt. Man legt das Präparat am besten gleich oberhalb der Schmelztemperatur des Gemisches auf den Heiztisch und drückt das Deckglas mit einer Pinzette fest gegen die Substanz, bis sie von ihrer eigenen Schmelze ganz durchfeuchtet ist. Beginnt die Schmelze seitlich abzulaufen, so bewegt man das Deckglas schnell auf und ab, so daß die noch nicht geschmolzenen Anteile des Gemisches von der Schmelze umspült und schnell darin gelöst werden. Setzt man das Präparat dagegen einer langsam ansteigenden Temperatur aus, so schmelzen die letzten Anteile des Ge-

misches gewöhnlich höher, da zu lange Gelegenheit zur Entmischung (Abfließen der zuerst geschmolzenen Teile) geboten wird. Man läuft unter Umständen Gefahr, bis in den Zersetzungsbereich hinein erhitzen zu müssen.

Das Auf- und Abbewegen des Deckglases geschieht in der Weise, daß man das Deckglas auf der Schmelze bzw. über den Kristallresten schaukelt. Und zwar drückt man mit zwei Pinzetten oder Nadeln abwechselnd auf zwei gegenüberliegende Stellen in der Nähe des Deckglasrandes. Auch wenn die ganze Substanz durchgeschmolzen ist, schaukelt man noch einige Male und erreicht dadurch eine gründliche Durchmischung der Schmelze.

Die *Durchschmelztemperatur* des Gemisches läßt sich aus der eutektischen Temperatur und der Zersetzungstemperatur des Alkaloids ungefähr abschätzen. Zur Arbeitserleichterung haben wir in den Tabellen bei jedem Alkaloid die Temperatur angegeben, bei der man das Gemisch am zweckmäßigsten auf den Heiztisch auflegt. Diese „*Auflegetemperatur*“ ist zwar durchwegs höher als der entsprechende Punkt der primären Kristallisation, sie hat sich aber für die nachstehend beschriebene Arbeitsweise als optimal erwiesen. Man muß sich aber nicht unbedingt an diese Auflegetemperatur halten.

Unter allen Umständen muß man sich durch einen Blick in das Mikroskop überzeugen, ob tatsächlich keine Kristallreste mehr in der Schmelze vorhanden sind, bevor man weiterarbeitet. Gelegentlich wird diese Feststellung durch Gasblasenbildung (verdampfendes Kristallwasser usw.) erschwert. Die Gasblasenentwicklung hört aber bald auf oder kommt bei weiterem Arbeiten zum Stillstand. Auch vereinzelte Verfärbungen der Schmelze beeinflussen die Reproduzierbarkeit meist nicht.

Hat man sich vergewissert, daß das Gemisch restlos durchgeschmolzen ist, so kühlt man den Heiztisch sofort durch neben das Präparat aufzulegende Kühlwürfel¹ um etwa 10 bis 40° rasch ab. Es hat sich gezeigt, daß die Schmelze der Gemische fast immer verhältnismäßig stark unterkühlbar ist. Durch die Abkühlung entfernt man sich noch mehr vom Zersetzungsbereich der fraglichen Komponente.

Bei sehr flüchtigen Alkaloiden, die auch in den durch das Zumischverfahren herabgesetzten Temperaturbereichen noch etwas flüchtig sind, muß auf besonders rasches Durchschmelzen und sofortiges Abkühlen und darauf geachtet werden, daß man für die Lichtbrechung die Mitte des mikroskopischen Präparates einstellt, weil dort die Gefahr einer Veränderung der Zusammensetzung des Gemisches durch Wegsublimieren des Alkaloids geringer ist.

In der Tabelle sind die Brechungsexponenten der Mischschmelzen mit Phenacetin bzw. Salophen (Acetyl-p-aminosalol) für das Mischungsverhältnis Reinsubstanz : Mischsubstanz = 1 : 1 angegeben.

Die Reproduzierbarkeit der Lichtbrechungswerte beim Zumischverfahren ist gut, wenn genau gewogen, gut gemischt und das Präparat bei einer möglichst tiefen Temperatur zum Durchschmelzen gebracht und unmittelbar hernach schnellstens abgekühlt wurde. Wir haben bei der

Aufstellung der Tabellen bei den verhältnismäßig selten vorkommenden weniger gut reproduzierbaren Fällen die Temperaturspanne für den Exponenten etwas größer angegeben, so daß auch der noch weniger Geübte nicht Gefahr läuft, die Temperatur zu verfehlen (z. B. Strychnin). Auch in den Fällen, wo kleine Differenzen bei den Temperaturen der Brechungs-exponenten der Gemische dadurch bedingt sind, weil das eine Präparat keine oder weniger Kristallflüssigkeit hat als ein anderes oder die Substanz das Kristallwasser ungleich schwer verliert (z. B. Hyoscyaminsulfat), wurde die Spanne so groß angegeben, daß sowohl die kristallflüssigkeitsfreie oder -ärmere, sowie die -reichere Form mit Sicherheit erfaßt wird. Diese Frage soll später in einem anderen Zusammenhang erörtert werden.

2. Verzeichnis der Alkaloidsalze in Tabelle II.

Äthylnarceinhydrochlorid	190—207	Eucupin bihydrochlorid	180—215
Apoatropinhydrochlorid	237—250	Eupaverin (144—157)	205—230
Apomorphinhydrochlorid	220—270	Gelseminhydrochlorid	290—313
Arecolinhydrobromid	165—177	Geno-Atropinhydrochlorid	157—171
Arecolinhydrochlorid		Heroin	170—225
(45—55) 160—164		Homatropinhydrochlorid	225—238
Atropinbrommethyolat	216—220	Hydrastinhydrochlorid	144—152
Atropinsulfat	186—194	Hydrastininhydrochlorid	200—245
Berberinhydrochlorid	182—190	Hyoscyaminhydrochlorid	146—154
Berberinsulfat	275—280	Hyoscyaminsulfat	
Brucinhydrochlorid		(90—110) 175—193	
(155—160) 180—205		Kodeinhydrochlorid	
Brucinnitrat	210—244	(165—175) 258—275	
Bulbocapninhydrochlorid		Kodeinphosphat	210—235
ab 220 Zersetzung		Lobelinhydrochlorid	170—185
Chinidinhydrochlorid	257—265	Lobelinphosphat	170—188
Chinincinnamylat	110—142	Mescalinsulfat	175—257
Chininbihydrobromid	165—185	Morphinhydrochlorid	285—305
Chininbihydrochlorid	142—153	Narceinhydrochlorid	
Chininbisulfat	153—158	(155—160) 180—197	
Chininhydrobromid	142—150	Narkotinhydrochlorid	183—193
Chininhydrochlorid	142—153	Papaverinhydrochlorid	195—217
Chininsulfat	217—219	Parakodinbitartrat	185—193
Cinchonidinsulfat	186—208	Parakodinhydrochlorid	250—260
Cocainhydrochlorid	185—191	Physostigminsalicylat	176—186
Cocainnitrat	48—75	Pilocarpinhydrochlorid	196—204
Coffeinzitrat	155—164	Psicain-Neu	210—222
Coniinhydrobromid	208—212	Scopolaminhydrobromid	
Coniinhydrochlorid	180—196	(170) (90—100) 190—197	
Dikodidbitartrat	110—125	Scopolaminhydrochlorid	
Dikodidhydrochlorid	173—187	(90—100) 190—205	
Dilaudidhydrochlorid	300—330	Sparteinsulfat	100—105
Dionin	149—157	Strychninhydrochlorid	260—302
Emetinhydrochlorid	203—215	Strychninnitrat	260—305
Eukodal	235—260	Thebainhydrochlorid	180—195
Ephedrinhydrochlorid	217—220	Tropacocainhydrochlorid	283—290
Ephetonin	180—190	Yohimbinihydrochlorid	265—280

Tabelle II.

F. °C	Alkaloid	Eutekt. Temperatur mit		Einfache Substanz	
		Phena- cetin	Di- methyl- ami- noazo- benzol	Brechung des Glases	Temp. °C
45—55	Arecolinhydrochlorid + + H ₂ O	vgl. Arecolin wasser-			
48—75	Cocainnitrat	46	47	1,5203 1,5101	76—77 100—103
90—100	Scopolaminhydrobromid + + H ₂ O	vgl. Scopolaminhydrobromid			
90—100	Scopolaminhydrochlorid + + H ₂ O	vgl. Scopolaminhydrochlorid			
90—110	Hyoscyaminsulfat + H ₂ O	vgl. Hyoscyaminsulfat			
100—105	Sparteinsulfat	73tr	80tr	1,5301 1,5203	104—106 123—126
110—125	Dicodidbitartrat	107	114	unmöglich	
110—142	Chinincinnamylat	94	90	1,5898 1,5794	107—109 137—139
142—150	Chininhydrobromid	96	105	1,6010 1,5898	137—140 177—180
142—153	Chininhydrochlorid	96tr	100tr	unmöglich	
144—152	Hydrastinhydrochlorid	99tr	105tr	unmöglich	
146—154	Hyoscyaminhydrochlorid	105	115	1,5301	150—151

Alkaloidsalze.

Substanz + Phenacetin (1 + 1)			Besondere Kennzeichen
Brechung des Glases	Temp. °C	Auflege- tempe- ratur °C	
frei bei 160—164°			
1,5203	99—102	120	Erweicht langsam. Erstarrt glasig.
wasserfrei bei 190—197°			Vorsicht! Die H ₂ Ofreie Form kristallisiert häufig nur sehr träge und bei längerem Erhitzen (130—150°).
wasserfrei bei 190—205°			
wasserfrei bei 175—193°			
unmöglich			Zwischen 70 und 80° entweicht Kristallwasser unter Schwarzfärbung. Nach dem Schmelzen bleiben Rückstände, die erst zwischen 125 und 140° verschwinden. Schmelze wird leicht gelb und erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5203	145—148	135	Die Kristalle erweichen unter Bildung von Gasblasen. Die zähflüssige Schmelze erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5502	109—112	130	Bei 120° schmilzt die Hauptmasse, in den Schmelztropfen verbleiben Kristallreste, die bei 142° schmelzen. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5400	139—142		
1,5609	96— 99	125	Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5502	122—126		
1,5502	106—108	120	Zwischen 90 und 100° entweicht das Kristallwasser. Die Kristallnadeln werden etwas dunkler, bekommen kleine Risse und hüpfen bisweilen auf. Schmilzt langsam unter allmählichem Erweichen. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5400	138—141		
1,5400	129—132	125	Erweicht langsam zu zähflüssiger Schmelze in der Br. Ind. Best. nicht möglich. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5301	112—114	125	Gleichgew.: Körner, Blättchen, träge. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5203	138—142		

F. °C	Alkaloid	Eutekt. Temperatur mit		Einfache Substanz	
		Phena- cetin	Di- methyl- ami- noazo- benzol	Brechung des Glases	Temp. °C
144—157	Eupaverin + H ₂ O	93	109	unmöglich	
149—157	Dionin	96	114	unmöglich	
153—158	Chininbisulfat	(90tr) 108	(91tr) 115	Zersetzung	
155—160	Brucinhydrochlorid + + H ₂ O	vgl. Brucinhydrochlorid			
155—160	Narceinhydrochlorid + + H ₂ O	vgl. Narceinhydrochlorid			
155—164	Coffeinzitrat	118	105	1,5203 1,5101	114—116 146—148
157—177	Geno-Atropinhydrochlorid	110tr	120tr	Gasblasen	
		Sal- phen	Dicyan- diamid		
156—164	Coffeinzitrat	145	154	1,5101 1,5203	114—116 146—148
157—177	Geno-Atropinhydrochlorid	120tr	150	Gasblasen	

Substanz + Phenacetin (1 + 1)			Besondere Kennzeichen
Brechung des Glases	Temp. °C	Auflege- tempe- ratur °C	
1,5794 1,5700	104—105 125—130	120	Zwischen 144—157° schmilzt das Hydrat. Bei 170° Wiederauskristallisieren der H ₂ O-freien Kristalle, die ab 205° unter Zersetzung und Braunfärbung schmelzen. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
unmöglich			Zwischen 110 und 120° entweicht das Kristallwasser ohne auffallende Erscheinungen. Kurz vor dem Schmelzen Tröpfchen. Zerfließt langsam zu einer zähflüssigen Schmelze. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung. Daten der Lichtbrechung wegen schwankendem H ₂ O-Gehalt nicht reproduzierbar.
1,5301 1,5201	143—146 167—170	130	Entweichen des Kristallwassers ab 60° unter Hüpfen und Dunkelfärbung. Bei 90° manchmal Schmelzen vereinzelter Hydratkristalle. Die Substanz erweicht langsam zwischen 155—158°, in der Schmelze können bis 165° winzige Kristallreste verbleiben. Schmelze gelb, erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
wasserfrei 180—205°			
wasserfrei 180—197°			
1,5203 1,5101	118—121 141—143	155	Ab 120° Nadeln, Spieße und Körner. In der Schmelze können winzige Kristallreste verbleiben, die dann gewöhnlich zwischen 165 bis 175° schmelzen. Erstarrt glasig.
1,5301 1,5203	117—119 146—149	160	Ab 120° Körner, später Tröpfchen. Gleichgewicht: Körner, sinkt rasch ab. Beim Auflegen bei 130° vollständiges Schmelzen und Wiederauskristallisieren. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
Substanz + Salophen (1 + 1)			
1,5400 1,5301	146—148 167—169		Siehe oben.
1,5609 1,5502	117—118 151—153	180	Siehe oben.

F. °C	Alkaloid	Eutekt. Temperatur mit		Einfache Substanz	
		Salophen	Dicyandiamid	Brechung des Glases	Temp. °C
160—164	Arecolinhydrochlorid	129	82	1,5000 1,4937	147—148 182—183
165—175	Kodeinhydrochlorid + H ₂ O	vgl. Kodeinhydrochlorid			
165—185	Chininbihydrobromid	146	125	Zersetzung	
165—177	Arecolinhydrobromid	144	113	1,5301 1,5203	139—140 179—180
170—188	Lobelinphosphat	167	147	Zersetzung	
173—187	Dicodidhydrochlorid	147	140	1,5700—1,5609	
176—186	Physostigminsalicylat	157	146	Zersetzung	
170—185	Lobelinhydrochlorid	145	126	1,5502—1,5400	
175—193	Hyocyaminsulfat	90tr	88tr	1,5101—1,5203	
180—190	Ephetonin	162	135	1,5203 1,5101	171—172 209—211
182—190	Berberinhydrochlorid	127	148	Zersetzung	

Substanz + Salophen (1 + 1)			Besondere Kennzeichen
Brechung des Glases	Temp. °C	Auflege- tempe- ratur °C	
1,5502 1,5400	100—102 138—140	150	Ab 125° Prismen und vieleckige Blättchen. Ab 155° Tröpfchen. Schmilzt kristallwasserhaltig bei 50° und kristallisiert dann wieder aus. Gleichgew.: Prismen. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
wasserfrei 258—275°			
1,6010 1,5898	125—128 155—158	190	Ab 80° Entweichen des Kristallwassers unter Dunkelfärben und Hüpfen der Kristalle. In der Schmelze verbleiben geringe Kristallreste bis 220°. Die Schmelze ist bräunlich und erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609 1,5502	108—110 139—141	175	Ab 165° Tröpfchen, kleine Nadeln. Gleichgewicht: Körner, erstarrt nicht.
1,5200	151—154	185	Schmilzt unter Zersetzung und Braunfärbung. Erstarrt glasig.
1,5794 1,5700	120—122 150—152	170	Ab 165° beginnendes Erweichen. Erstarrt glasig. Bei 140° aufgelegt, Schmelzen des Hydrats. Best. d. Br. Ind. der einfachen Substanz erschwert, da sich wenig zusammenhängende Tropfen bilden. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609 1,5502	129—132 159—161	185	Ab 150° Körner und Tröpfchen. Gleichgew.: gelblichgrüne Körner und Balken. Schmelze gelb und zäh, erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609 1,5502	147—149 170—171	175	Schmilzt unter Zersetzung und Braunfärbung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5502 1,5400	128—135 158—165	175	Bei 90—110° entweicht ein Teil der Kristalle. Die Schmelze ist gelb und zähflüssig und erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5502 1,5400	139—141 170—172	185	Ab 100° quadratische Blättchen und Tröpfchen. Gleichgew.: Prismen und Blättchen. Erstarrt kristallin.
Zersetzung			Gelb. Ab etwa 150° werden die Kristalle dunkel. Schmilzt träg unter Zersetzung und Gasblasenbildung. Schmelze rotbraun. In Paraffinöl Gasblasenbildung.

F. °C	Alkaloid	Eutekt. Temperatur mit		Einfache Substanz	
		Salophen	Dicyan- diamid	Brechung des Glases	Temp. °C
180—195	Thebainhydrochlorid	129tr	126tr	Zersetzung	
180—196	Cotarninhydrochlorid	134	flüssig	Zersetzung	
185—193	Paracodinbitartrat	170	139	1,5502—1,5400	
185—191	Cocainhydrochlorid	155	138	1,5101—1,5203	
186—194	Atropinsulfat	151	96tr	1,5203—1,5101	
183—193	Narkotinhydrochlorid	125	106	Zersetzung	
180—205	Narceinhydrochlorid	158	135	Zersetzung	
180—205	Brucinhydrochlorid	156tr	126tr	unmöglich	
168—220	Chininbihydrochlorid	152	123	Zersetzung	

Substanz + Salophen (1 + 1)			Besondere Kennzeichen
Brechung des Glases	Temp. °C	Auflegtemperatur °C	
1,6010 1,5898	85—87 119—124	165	Ab 65° Entweichen des Kristallwassers unter Hüpfen und Dunkelfärbung der Kristalle. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,6010 1,5898	93—96 133—136	150	Gelblich. Ab 170° Nadeln, Körner, Prismen, Blättchen, ab 175—180° Braunfärbung. Einige Grade vor dem Schmelzen lebhaft Gasentwicklung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609 1,5502	145—147 173—175	190	Ab 185° Tröpfchen, Gasblasenbildung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609 1,5502	117—118 146—147	180	Ab 170° Nadeln, Körner, Prismen, Blättchen. Ab 175—180° Braunfärbung. Einige Grade vor dem Schmelzen lebhaft Gasentwicklung. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5502 1,5400	134—139 163—168	180	Aromatischer Geruch beim Schmelzen. Ab 110° Nadeln, später verfilzte Stengel und Balken. Erstarrt glasig. Bei 150° aufgelegt, Schmelzen einiger Hydratkristalle und Auskristallisieren der wasserfreien Form. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5700 1,5609	137—139 168—170	170	Ab 180° Nadeln und Tröpfchen. Schmelze bräunlich.
1,5794 1,5700	102—103 142—144	185	Ab 155° teilweises Schmelzen von Hydratkristallen und zum Teil wieder Auskristallisieren der H ₂ O-freien Form. Schmilzt unter Gelbfärbung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5794 1,5700	174—176 198—200	240	Ab 155° teilweises Schmelzen von Hydratkristallen und zum Teil Auskristallisieren der H ₂ O-freien Form. Schmilzt unter Gelbfärbung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,6010 1,5898	103—105 146—149	210	Die Substanz schmilzt sehr träg unter bräunlicher Verfärbung. Die Hauptmasse schmilzt bei 180°. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.

F. °C	Alkaloid	Eutekt. Temperatur mit		Einfache Substanz	
		Salophen	Dicyandiamin	Brechung des Glases	Temp. °C
190—197 (170)	Scopolaminhydrobromid	95tr	92tr	unmöglich	
190—205	Scopolaminhydrochlorid	95tr	90tr	unmöglich	
186—208	Cinchonidinsulfat	178	186	Zersetzung	
190—207	Äthylnarceinhydrochlorid	157	142	1,5502—1,5400	
198—204	Pilocarpinhydrochlorid	153	101	1,5000 1,4937	211—213 233—236
180—225	Eucupinbihydrochlorid	150tr	122	Zersetzung	
180—235	Heroin	135	122	1,5101 1,5000	168—170 188—190
175—217	Papaverinhydrochlorid	165	149	1,6346—1,6229	
203—215	Emetinhydrochlorid	152	130	Zersetzung	
208—212	Coniinhydrobromid	154	132	1,4683	221—222

Substanz + Salophen (1 + 1)			Besondere Kennzeichen
Brechung des Glases	Temp. °C	Auflege- tempe- ratur °C	
1,5609 1,5502	149—153 182—186	185	Ab 90° Schmelzen des Hydrats und teilweises Auskristallisieren der H ₂ O-freien Form. Ab 170° Tröpfchen. Zwischen 190 und 197° Zersetzungsschmelzpunkt. Manche H ₂ O-reichen Präparate schmelzen bei 170°. Schmelze gelbbraun, erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609 1,5502	125—128 158—161	180	Ab 80° Schmelzen des Hydrats und langsames Auskristallisieren der H ₂ O-freien Form. Ab 150° Nadeln und Stengel, später reichlich Tröpfchen. Auch aus den ursprünglichen Kristallaggregaten wachsen Stengel. Schmelze braun, erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5700 1,5609	144—147 173—176	200	Ab 40° Entweichen des Kristallwassers unter Hüpfen und Dunkelfärbung. Schmilzt unter Braunfärbung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609 1,5502	133—135 162—164	175	Ab 190° vereinzelte Nadeln und Tröpfchen. Schmelze gelb, erstarrt glasig.
1,5502 1,5400	134—135 166—168	185	Ab 140° Körner, Blättchen, Nadeln, Tröpfchen, aus denen größere Kristallaggregate entstehen. Gleichgew.: Körner. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609	175—176	185	Schon ab 150° langsames Erweichen einiger Kristalle. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5502 1,5609	169—172 139—142	175	Ab 150° Nadeln, später rechteckige Blättchen und Tröpfchen. Gleichgew.: Spieße und Blättchen. Erstarrt teils glasig, teils kristallin. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5898 1,5794	152—155 181—183	210	Ab 160° kurze Prismen und Tröpfchen. Braunfärbung und Gasentwicklung, teilweise schon vor dem vollständigen Schmelzen. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5700 1,5609	152—155 181—184	210	Die Kristalltrümmer erweichen langsam zu einer zähen, gelben Masse. Bei 150° aufgelegt, teilweises Schmelzen des Hydrats. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5203 1,5101	186—188 217—219	180	Geruch. Ab 180° Nadeln. Gleichgew.: Stengel. Erstarrt kristallin. In Paraffinöl Gasblasenbildung.

F. °C	Alkaloid	Eutekt. Temperatur mit		Einfache Substanz	
		Salophen	Dicyandiamid	Brechung des Glases	Temp. °C
208—218	Coniinhydrochlorid	155	122	1,4584	179—182
210—222	Psicain — Neu	154	135	Zersetzung	
217—219	Chinisulfat	177	198	1,5502—1,5400	
217—220	Ephedrinhydrochlorid	176	150	1,5001	198—200
200—245	Hydrastininhydrochlorid	128	95	unmöglich	
205—230	Eupaverin			vgl. Eupaverin +	
210—235	Kodeinphosphat	186	144	1,5609—1,5502	
216—220	Atropinbrommethylat	166	128	1,5400—1,5502	
175—257	Mescalinsulfat	163tr	130tr	unmöglich	
ab 220 Zersetzung	Bulbocapninhydrochlorid	179	173	Zersetzung	

Substanz + Salophen (1 + 1)			Besondere Kennzeichen
Brechung des Glases	Temp. °C	Auflege- tempe- ratur °C	
1,5101	166—168	175	Ab 130° feine Nadeln, ziegel- und sternförmig angeordnet, später verfilzt. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5400	136—138	180	Ab 140° Nadeln und Stengel. Schmelze gelb erstarrt manchmal glasig, manchmal kristallin. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5301	162—164		
1,5700	124—127	200	Verliert zwischen 70 und 105° das Kristallwasser unter Hüpfen und Schwarzfärbung der Kristalle. F. stark abhängig vom Erhitzungstempo. Schmelze leicht braun gefärbt, rasch in Rot übergehend, erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609	154—157		
1,5301	200—202	205	Ab 170° kleine Nadeln, später Tröpfchen, daraus büschelförmige Kristallaggregate. Gleichgewicht: Balken, erstarrt zu Sphärolithenmosaik. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5794	122—124	175	Schmilzt unter Braunfärbung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5700	150—152		
+ H ₂ O	144—157°		
1,5609	168—170	210	Schmilzt unter Gelbfärbung und Gasblasenbildung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5502	201—203		
1,5700	118—120	185	Schmelze erstarrt glasig.
1,5609	152—154		
1,5400	151—154	195	Ab 125° Entweichen des Kristallwassers unter Hüpfen und Dunkelwerden vereinzelter Kristalle. Bei 180° Schmelzen und teilweises Wiederauskristallisieren zu einem feinkörnigen Aggregat. Zwischen 220 und 230° Schmelzen des körnigen Aggregats und Auskristallisieren plattenförmiger Kristalle, die zwischen 230 und 257° schmelzen. Schmelze bräunlich, erstarrt manchmal kristallin, manchmal glasig. Polymorph. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5301	177—180		
Zersetzung			Ab 200° Tröpfchen und Prismen. Schmelzen unter Braun- und Schwarzfärbung, später Verkohlung. Bei 340° sind im polarisierten Licht immer noch einzelne Kristalle erkennbar. In Paraffinöl Gasblasenbildung.

F. °C	Alkaloid	Eutekt. Temperatur mit		Einfache Substanz	
		Salophen	Dicyandiamid	Brechung des Glases	Temp. °C
225—238	Homatropinhydrochlorid	169	127	1,5203—1,5101	
210—244	Brucinnitrat	157	130	Zersetzung	
220—270	Apomorphinhydrochlorid	175	165	Verkohlung	
237—260	Apoatropinhydrochlorid	168	147	1,5400—1,5302	
235—260	Eukodal	147tr	145tr	unmöglich	
250—260	Paracodinhydrochlorid	165	131	Zersetzung	
257—265	Chinidinhydrochlorid	176	127tr	Zersetzung	
258—275	Kodeinhydrochlorid	146	116	Zersetzung	
265—280	Yohimbinhydrochlorid	183	193	Zersetzung	

Substanz + Salophen (1 + 1)			Besondere Kennzeichen
Brechung des Glases	Temp. °C	Auflege- tempe- ratur °C	
1,5502 1,5400	150—151 179—181	190	Ab 170° Nadeln, Blättchen, Sphärolithe, Tröpfchen. Gleichgew.: Sphärolithe. Erstarrt kristallin.
Zersetzung			Ab 180° Nadeln, ab 195° reichlich Tröpfchen, ab 200° Auftreten kleiner nadelförmige Auswüchse an den Substanzpartikelchen. Schmelze dunkelbraun. Gasblasenbildung. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,6010 1,5898	159—161 192—194	235	Silbergrau glänzende Nadelchen. Verkohlung zwischen 220 und 270°, wobei die Substanz nach vorausgehender Braunfärbung zu erst grau und schließlich tiefschwarz wird. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609 1,5502	146—142 176—179	210	Ab 220° Spieße, Stengel und Tröpfchen und später reichlich Tröpfchen. Schmelze gelb bis braun. Erstarrt glasig.
1,5700 1,5609	157—160 192—195	220	Ab 70° Entweichen des Kristallwassers unter Hüpfen und Dunkelwerden. Ab 150° wachsen aus den Kristallen Nadeln, später fiederartige Blättchen. Ab 180° vereinzelte Tröpfchen. Schmelze zäh und bräunlich. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5700 1,5609	155—156 184—186	200	Ab 180° Körner und Prismen. Ab 230° Tröpfchen, die dann so groß werden, daß der Schmelzpunkt schwer zu bestimmen ist. Schmelze braun. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5898 1,5794	112—115 143—146	220	Ab 90° Entweichen des Kristallwassers unter Hüpfen und Dunkelwerden der Kristalle. Ab 150° teilweises Schmelzen und Wiederauskristallisieren. Ab 180° Körner und Tröpfchen. Schmilzt unter Braunfärbung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5700 1,5609	165—166 196—199	230	Bei 165—175° Schmelzen des Hydrats. Ein Teil kristallisiert als H ₂ O-freie Form wieder aus. Ab 230° Braunfärbung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
Zersetzung			Ab 250° Tröpfchen. Gleichzeitig Braunfärbung. Schmelze zäh, braun und Gasblasen. In Paraffinöl Gasblasenbildung.

F. °C	Alkaloid	Eutekt. Temperatur mit		Einfache Substanz	
		Salophen	Dicyandiamid	Brechung des Glases	Temp. °C
275—280	Berberinsulfat	180	139	Zersetzung	
260—302	Strychninhydrochlorid	168	160	Zersetzung	
260—306	Strychninnitrat	175tr	160tr	Zersetzung	
283—290	Tropacocainhydrochlorid	168	141	Zersetzung	
285—305	Morphinhydrochlorid	186	175	Zersetzung	
290—313	Gelseminhydrochlorid	182	180	Zersetzung	
300—330	Dilaudidhydrochlorid	185	180	Zersetzung	

Wo man die Lichtbrechung der Schmelzen der reinen Substanz ermitteln kann, wird man sich mit dieser Bestimmung begnügen. Trotzdem haben wir in der Tabelle bei allen Alkaloiden die Brechungsexponenten von Mischungen angegeben. Dies geschah deshalb, weil sich nicht immer leicht entscheiden läßt, ob ein Alkaloid zersetzlich ist, da es zwischen solchen, die ohne Zersetzung und solchen, die unter starker Zersetzung schmelzen, fließende Übergänge gibt. Die Angabe der Lichtbrechung des Gemisches auch bei den nicht zersetzlichen Alkaloiden ist

Substanz + Salophen (1 + 1)			Besondere Kennzeichen
Brechung des Glases	Temp. °C	Auflege- tempe- ratur °C	
1,6128 1,6010	168—172 199—204	245	Gelb. Ab 200° Bräunung. Schmelze dunkel, schmutziggrün. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
Zersetzung			Bei 80° Entweichen des Kristallwassers unter Dunkelfärben und Hüpfen der Kristalle. Bei 190° Körner und Prismen, manchmal bei 250° Tröpfchen. Bei 260° vereinzeltes Schmelzen. Die Schmelze ist braun und erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
Zersetzung			Ab 80° manchmal Entweichen von Kristallwasser unter Dunkelfärben vereinzelter Kristalle. Ab 200° Körner und Prismen. Ab 250° Braunfärbung. Ab 260° beginnen die Kristalle an ihrer Oberfläche allmählich zu zerfließen. Reste bleiben bis 320° erhalten und verkohlen oberhalb dieser Temperatur. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
1,5609 1,5502	122—124 153—155	230	Ab 160° Prismen, allmählich reichliche Sublimation. Schmilzt unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Erstarrt glasig. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
Zersetzung			F. nur bei raschem Erhitzen, sonst Verkohlung. Ab 210° kurze Prismen. Dimorph. Bei 150° aufgelegt, teilweises Schmelzen des Hydrats und Auskristallisieren der wasserfreien Form. In Paraffinöl Gasblasenbildung.
Zersetzung			Ab 270° Braunfärbung. Ab 290° Verkohlung der Substanz.
Zersetzung			Ab 280° Braunfärbung und langsame Verkohlung.

dann von Vorteil, wenn man aus irgendeinem Grund auf eine falsche Fährte gekommen ist.

Die freien Alkaloide und die Alkaloidsalze sind getrennt in der Tabelle I und II zusammengestellt. Wir haben in den Tabellen alle uns zugänglichen Präparate aufgenommen. Die Beschaffung weiterer Alkaloide war uns infolge der Zeitverhältnisse leider nicht möglich. Wenn die fehlenden Alkaloide wieder erhältlich sind, können die Tabellen leicht erweitert werden.

Alle hier behandelten Alkaloide und Alkaloidsalze lassen sich auf Grund der in den Tabellen angegebenen Werte mit Sicherheit unterscheiden. Nur beim Homatropin und Hyoscyamin reichen die Daten nicht aus. Denn beide Alkaloide haben die gleiche Lichtbrechung, die gleichen eutektischen Temperaturen mit Phenacetin und Dimethylaminoazobenzol und keine unterscheidenden „besonderen Kennzeichen“. Die Schmelzpunktsunterschiede sind zur genauen Ermittlung zu gering. Man kann die beiden Alkaloide aber mit Sicherheit unterscheiden, wenn man die eutektischen Temperaturen mit weiteren Mischsubstanzen bestimmt. Die eutektische Temperatur mit Acetanilid ist beim Homatropin 73° , beim Hyoscyamin 84° .

Wenn Vergleichsproben der beiden Alkaloide zur Verfügung stehen, läßt sich die Entscheidung auch durch den üblichen Mischschmelzpunkt treffen; die eutektische Temperatur zwischen Homatropin und Hyoscyamin beträgt 73° .

In derselben Weise kann man auch dann vorgehen, wenn man auf Grund des Schmelzpunktes, der eutektischen Temperaturen und der besonderen Kennzeichen nur noch zwischen zwei oder wenigen Alkaloiden im Zweifel ist und nicht mehr genügend Untersuchungsmaterial zur Verfügung hat, um die für die sichere Identifizierung notwendige Bestimmung der Lichtbrechung vorzunehmen. Allerdings muß man berücksichtigen, daß die Mischprobe bei zersetzlichen oder kristallwasserhaltigen Alkaloiden manchmal nicht ganz eindeutig ist, weil hier das Schmelzen des Hydrats eine Depression vortäuschen kann oder die eutektischen Temperaturen nicht immer klar zu erkennen sind.

Zusammenfassung.

Die Alkaloide in Form der freien Basen und ihrer Salze lassen sich durch Mikro-Methoden mit Sicherheit identifizieren.

Der Schmelzpunkt ist infolge Zersetzlichkeit vieler Alkaloide unscharf und wenig kennzeichnend. Besser reproduzierbar sind die eutektischen Temperaturen mit geeigneten Mischsubstanzen.

Weitere Anhaltspunkte ergeben sich aus mikroskopischen Beobachtungen der Vorgänge, vor, bei und nach dem Schmelzen.

Am besten reproduzierbar und für die Unterscheidung verwertbar ist die Bestimmung der Lichtbrechung mit Hilfe der Glaspulvermethode. Bei den unzersetzt schmelzenden Alkaloiden kann die Ermittlung des Brechungsexponenten unmittelbar in der Schmelze durchgeführt werden. Bei den zersetzlichen werden gleiche Teile einer geeigneten anderen Substanz zugemischt, wodurch der Schmelzpunkt unter die Zersetzungstemperatur herabgedrückt wird und die Lichtbrechung in der Mischschmelze bestimmt werden kann.

Die entsprechenden Werte für die wichtigsten Alkaloidbasen und -salze sind in Tabellen zusammengestellt.

Literatur.

¹ *L. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Beih. z. Z. Ver. Dtsch. Chem. **1942**, Nr. 46.

² *L. Kofler*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **278**, 350 (1940).

³ *L. Kofler* und *M. Piristi*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **282**, 20 (1944).

⁴ *L. Kofler* und *Brandstätter*, Die Chemie **55**, 77 (1942).

⁵ *L. Kofler* und *A. Kofler*, Angew. Chem. **53**, 434 (1940).

⁶ *L. Kofler*, Mikrochem. **22**, 241 (1937). — *L. Kofler* und *H. Rueß*, Chem. d. Erde **11**, 590 (1938). — *L. Kofler* und *A. Kofler*, Chem. d. Erde **13**, 316 (1940).

⁷ *H. J. Lennartz*, Z. analyt. Chem. **127**, 5 (1944).

